

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FABIANE DOS SANTOS CARLOS



**A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DE LIGANTES POLIDENTADOS  
LUMINESCENTES. APLICAÇÃO NA IDENTIFICAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS**

CURITIBA  
2017

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**FABIANE DOS SANTOS CARLOS**

***A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DE LIGANTES POLIDENTADOS  
LUMINESCENTES. APLICAÇÃO NA IDENTIFICAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS.***

**Dissertação de mestrado, apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química pelo Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. Ingresso em 03/2015.**

**Orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes**

**CURITIBA – PR**

**2017**

---

C284q

Carlos, Fabiane Dos Santos

A química de coordenação de ligantes polidentados luminescentes.  
Aplicação na identificação de íons metálicos / Fabiane Dos Santos Carlos. –  
Curitiba, 2017.  
194 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

Orientador: Fábio Souza Nunes.

1. Ligantes polidentados. 2. Macrocíclicos (química). 3. Íons metálicos.  
I. Universidade Federal do Paraná. II. Nunes, Fábio Souza. III. Título.

CDD: 546

---

TERMO DE APROVAÇÃO

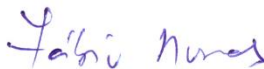
**A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DE LIGANTES POLIDENTADOS  
LUMINESCENTES. APLICAÇÃO NA IDENTIFICAÇÃO DE ÍONS  
METÁLICOS**

por

**FABIANE DOS SANTOS CARLOS**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

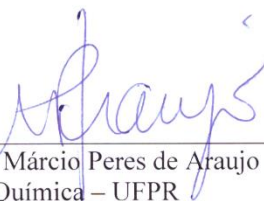
Orientador:



Prof. Dr. Fábio Souza Nunes  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Bernardo Almeida Iglesias  
Dep. de Química – UFSM



Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 22 de março de 2017.

**Dedico este trabalho a todos os que,  
de alguma maneira, me motivaram a persistir.**

## Agradecimentos

Agradeço...

De forma muito especial e eminente, aos meus pais; Lily e Wanderlei; por terem sido pais maravilhosos, dos quais me orgulho e me espelho. Por terem dado à mim e aos meus irmãos a melhor educação que lhes era possível, e serem os principais responsáveis por me conduzirem até aqui.

Aos meus irmãos; Felipe e Fernando; pelo apoio, motivação e amizade que sempre tivemos, e por sempre estarem presentes.

Ao meu maior incentivador; Kerion; o qual fez diferença em momentos difíceis e importantes, transmitindo positividade, por sempre acreditar em mim e estar ao meu lado.

Com carinho, ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Souza Nunes, por ter me acolhido no seu grupo de pesquisa, pelos muitos ensinamentos ao longo desse período, inclusive durante a disciplina de Métodos Espectroscópicos I, que tive o prazer de participar; pelo excelente professor que sempre se mostrou ser.

Ao Prof. Dr. Márcio Peres de Araújo (*UFPR*) pelas valiosas contribuições nas correções do projeto de mestrado, relatório anual, exame de qualificação e defesa, por ter me dado a oportunidade de acompanhar suas aulas na graduação durante a minha disciplina de prática de docência, sendo esta uma experiência enriquecedora; pela amizade, carinho e respeito que sempre demonstrou por mim.

Ao Prof. Dr. João Batista Marques Novo (*UFPR*) pelas relevantes contribuições no exame de qualificação; e pela disciplina de Métodos Espectroscópicos I.

Ao Prof. Dr. Bernardo Almeida Iglesias da Universidade Federal de Santa Maria (*UFSM*) pela participação na banca do exame de defesa, e pela intermediação com relação às medidas de tempo de vida no estado excitado realizados neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Leonardo De Boni da Universidade de São Paulo (*USP*) pelas medidas de tempo de vida no estado excitado.

Ao Prof. Dr. Manfredo Hörner da Universidade Federal de Santa Maria (*UFSM*), sua aluna de doutorado Priscilla Zambiasi, bem como a técnica do laboratório de *DRX* Franciele Souza (*UFPR*) pelas medidas de difratometria de raios X de monocristal.

Ao Prof. Dr. Ronny Ribeiro (*UFPR*) pelas medidas de *EPR* e ajuda na interpretação dos dados.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Leni Campos (*UFPR*) por disponibilizar o espectrofluorímetro do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (*LaPPS-UFPR*); bem como ao seu aluno de pós-doutorado Denis Turchetti pelas conversas produtivas e pela disposição em ajudar.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Paula Cristina Rodrigues da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (*UTFPR*) por ter disponibilizado o espectrofluorímetro do Laboratório de Multiusuários; bem como à técnica Rubia Bottini pela ajuda no manuseio do equipamento, pelas relevantes discussões e pelo carinho que demonstrou por mim em muitos momentos durante as numerosas vezes que estive no laboratório.

Ao Dr. Arquimedes Santana e responsável do laboratório de *RMN* do Departamento de Bioquímica (*UFPR*), pelas análises de *RMN* e pela valiosa contribuição nas interpretações dos mesmos.

Ao Prof. Dr. Guilherme Sippel Machado (*UFPR-Matinhos*) pelas inúmeras medidas de análise elementar (*CHN*), bem como, pela presteza e agilidade na realização das mesmas.

Ao doutorando Julio Cesar da Rocha da Universidade de São Paulo (*USP*), pelas medidas de análise elementar (*CHN*), *UV-VIS* de sólido, *TG*, *DSC*, massas; além de todo auxílio na interpretação dos dados e instalação de programas e softwares; por sempre se mostrar disposto a ajudar.

Aos professores da pós-graduação que tive a oportunidade de conhecer e aprender um pouco mais sobre ciência ao longo desse período, como a Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Andrea Oliveira, que ainda participou da banca de avaliação do seminário que ministrei na disciplina de Seminários B, contribuindo relevantemente; Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Tatiana Renata Simões, Prof. Dr. Lauro Camargo Dias Júnior, Prof. Dr. Herbert Winnischofer, Prof. Dr. Bruno Gonçalves da Silva,

Prof. Dr. Flávio Massao Matsumoto, Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora; além dos professores supracitados.

Aos amigos de longa data, que em numerosos momentos pude desabafar e compartilhar experiências diversas, os quais sempre me motivaram e incentivaram a persistir, representados por: Daiane Quadros, Daiane Beatriz, Thaiz Antizsko, Caroline Nocera, Gefferson Benetti, Ivan Ferreira, Mariane Dahmer, Renan Sota, Leila Freire, Guilherme Waldmann, Gustavo Waldmann...

Aos amigos queridos do Laboratório de Química Inorgânica Aplicada (amarelo), que estiveram ao meu lado em momentos importantes, pelas valiosas conversas durante os almoços no R.U., por sempre se mostrarem dispostos em ajudar; pelo carinho, respeito e amizade sincera, da qual pretendo levar para além da universidade: Vitor Fiatchowski, Juliana Silva, Otávio Fuganti, Patrícia Appelt e, em especial, Elizangela Cesca; com a qual pude aprender muito e colaborou imensamente em vários aspectos desse trabalho.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Bioinorgânica, pelas boas conversas e risadas que sempre me fizeram bem, e por estarem por perto quando precisei, representados por: Gabriel Kaetan, Karen Mary, Guilherme Augusto, Kátia Molgero, Danilo Stinghen, João Stival, Ariana Antonangelo, Charles Carvalho...

Aos colegas de grupo Gabriel Silverio, Tiago Gouveia, Caroline Ferreira, Rafael Soek, Mayara Inoue, e em especial Marcelo Nunes, pela verdadeira contribuição à esse trabalho, e ajuda na bancada do laboratório.

A CAPES pela bolsa concedida.

Aos que acreditaram e aos que não acreditaram na realização desse sonho, por terem me instigado a persistir e lutar ainda mais; aos que me ajudaram e aos que preferiram se abster, por terem me proporcionado enxergar novas perspectivas; à todos, igualmente, obrigada.



## SUMÁRIO

<b>Lista de Esquemas .....</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>xvi</b>
<b>Glossário.....</b>	<b>xix</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>xx</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>xxi</b>
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Radiação eletromagnética.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1.1 Interação da radiação eletromagnética com a matéria .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Luminescência .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2.1 Fotoluminescência: conceito e subdivisão .....</b>	<b>2</b>
<b>1.3 Fotoluminescência Molecular: principais características .....</b>	<b>3</b>
<b>1.3.1 Etimologia e definições.....</b>	<b>3</b>
<b>1.3.2 Multiplicidade de spin e emissão fotoluminescente.....</b>	<b>4</b>
<b>1.3.3 Diagrama de Jablonski e Deslocamento Stokes.....</b>	<b>5</b>
<b>1.4 Fluorescência Molecular .....</b>	<b>9</b>
<b>1.4.1 Fatores que influenciam nas emissões fluorescentes .....</b>	<b>9</b>
<b>1.4.2 Rendimento quântico ou eficiência quântica fluorescente.....</b>	<b>13</b>
<b>1.4.3 Equipamento .....</b>	<b>15</b>
<b>1.4.4 Espectros de excitação e emissão fluorescente.....</b>	<b>16</b>
<b>1.4.5 Supressão fluorescente .....</b>	<b>16</b>
<b>1.5 Sensores fluorescentes: unidade ativa e unidade de controle.....</b>	<b>18</b>
<b>1.6 Obtenção dos novos ligantes fotoluminescentes: Bases de Schiff.....</b>	<b>22</b>
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>25</b>
<b>2.1 Objetivos Específicos.....</b>	<b>25</b>
<b>3. Parte Experimental.....</b>	<b>27</b>

3.1 Reagentes e Solventes .....	27
3.2 Tratamento de Solventes e Reagentes .....	28
3.3 Condições de Atmosfera Inerte .....	28
3.4 Análise Instrumental .....	28
3.4.1 Análise Elementar .....	28
3.4.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região Ultravioleta-Visível (UV-VIS) .....	29
3.4.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e de Carbono ( $^1\text{H-RMN}$ e $^{13}\text{C-RMN}$ ) .....	29
3.4.4 Espectroscopia Paramagnética Eletrônica (EPR) .....	29
3.4.5 Espectroscopia de Fluorescência .....	29
3.4.6 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	30
3.4.7 Espectrometria de Massas (EM) .....	30
3.4.8 Difratometria de Raios X de monocristal .....	30
3.5 Sínteses .....	30
3.5.1 Precursores .....	30
3.5.2 Ligantes .....	36
3.5.3 Complexos .....	40
4. Resultados e Discussão .....	43
4.1. Precursores .....	43
4.1.1 Síntese e caracterização de 2,6-diformil-4-metilfenol (DFMF) - ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ ) .....	43
4.1.2 Síntese e caracterização de dietil 2-(9-fluorenil) malonato (DEFM) - ( $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ ) .....	45
4.1.3 Síntese e caracterização de 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione (FTD) - ( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0,25\text{en}$ ) .....	47

4.1.4 Síntese e caracterização de dimetil-2,6-dicarboxipiridina ( <i>Diéster</i> ) - ( $C_9H_9NO_4$ ).....	50
4.1.5 Síntese e caracterização de 2,6-dihidroxi metilpiridina ( <i>Diálcool</i> ) - ( $C_7H_9NO_2$ ).....	52
4.1.6 Síntese e caracterização de 2,6-diformilpiridina ( <i>DFPy</i> ) - ( $C_7H_5NO_2$ ) ..	53
4.2 Ligantes .....	55
4.2.1 Análise elementar e espectro vibracional ( <i>FTIR</i> ).....	55
4.2.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1H$ -RMN) .....	58
4.2.3 Ressonância magnética nuclear de carbono ( $^{13}C$ -RMN) .....	63
4.2.4 Espectrometria de massas ( <i>EM</i> ).....	70
4.2.5 Espectro eletrônico ( <i>UV-VIS</i> ) e espectro de emissão/excitação fluorescente .....	74
4.2.6 Investigação para a detecção seletiva de íons metálicos .....	85
4.3 Complexos.....	101
4.3.1 Análise elementar e espectro vibracional ( <i>FTIR</i> ) .....	101
4.3.2 Espectrometria de massas ( <i>EM</i> ).....	104
4.3.3 Ressonância paramagnética eletrônica ( <i>EPR</i> ).....	108
4.3.4 Espectro eletrônico ( <i>UV-VIS</i> ) e espectro de excitação e emissão fluorescente .....	114
4.3.5 Modelagem Molecular .....	125
4.3.6 Difractometria de Raios X de monocristal do complexo $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ .....	131
5. Considerações Finais .....	136
6. Referências Bibliográficas .....	138
Anexo 1 – Dados cristalográficos do complexo $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ .....	153

## Lista de Esquemas

<b>Esquema 1.</b> Fenômeno da Fotoluminescência [1].....	3
<b>Esquema 2.</b> Estados de spin eletrônicos de moléculas fluorescentes e fosforescentes, onde: $S_0$ = estado fundamental singlete, $S_1$ = primeiro estado excitado singlete, $T_1$ = primeiro estado excitado tripleto. ....	5
<b>Esquema 3.</b> Níveis de energia dos orbitais da molécula de formaldeído, e algumas transições possíveis (Adaptado) [3]. ....	10
<b>Esquema 4.</b> Representação da dependência nas bandas de emissão fluorescente de uma molécula com a variação do pH. ....	12
<b>Esquema 5.</b> Ilustração dos componentes de um sensor químico fluorescente, e as formas de detecção baseada na interação unidade de controle-analito. <b>(a)</b> aumento da intensidade fluorescente. <b>(b)</b> diminuição (supressão) da intensidade fluorescente. ....	19
<b>Esquema 6:</b> Complexos fluorescentes com a função química diamidodiamina; onde o grupamento “ <b>R</b> ” corresponde ao fluoróforo metil-antraceno <b>(a)</b> ou fluoreno <b>(b)</b> . O átomo de carbono indicado em vermelho, em ambos os casos, representa o átomo passível de condensação com unidades de controle. ....	20
<b>Esquema 7.</b> Obtenção de ligantes fotoluminescente a partir de condensações de Schiff. <b>(a)</b> ligante precursor 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione, abreviado como “ <b>FTD</b> ”; <b>(b)</b> 2-formilpiridina, abreviado como “ <b>FPy</b> ”; <b>(c)</b> ligante diamidodiiminodipiridina, abreviado como “ <b>DPy</b> ”; <b>(d)</b> salicilaldeído; <b>(e)</b> ligante diamidodiiminodifenol, abreviado como “ <b>DOH</b> ”; <b>(f)</b> 2,6-diformil-4-metilfenol, abreviado como “ <b>DFMF</b> ”; <b>(g)</b> ligante tetraamidotetraiminodifenol, abreviado como “ <b>TOH</b> ”; <b>(h)</b> 2,6-diformilpiridina, abreviado como “ <b>DFPy</b> ”; <b>(i)</b> ligante tetraamidotetraiminodipiridina, abreviado como “ <b>TPy</b> ”. ....	24
<b>Esquema 8.</b> <b>(a)</b> p-cresol; <b>(b)</b> hexametilenotetramina ( <b>HMTA</b> ); <b>(c)</b> 2,6-diformil-4-metilfenol ( <b>DFMF</b> ). ....	31
<b>Esquema 9.</b> <b>(a)</b> dietil malonato, <b>(b)</b> 9-bromofluoreno, <b>(c)</b> composto dietil 2-(9-fluorenil) malonato ( <b>DEFM</b> ). ....	32
<b>Esquema 10.</b> <b>(a)</b> dietil 2-(9-fluorenil) malonato ( <b>DEFM</b> ), <b>(b)</b> composto 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione ( <b>FTD</b> ). ....	33
<b>Esquema 11.</b> <b>(a)</b> ácido 2,6-dicarboxipiridina; <b>(b)</b> dimetil-2,6-dicarboxipiridina ( <b>Diéster</b> ) ....	34

<b>Esquema 12. (a)</b> dimetil-2,6-dicarboxipiridina ( <i>Diéster</i> ); <b>(b)</b> 2,6-dihidroximetilpiridina ( <i>Diálcool</i> ).....	35
<b>Esquema 13. (a)</b> 2,6-dihidroximetilpiridina ( <i>Diálcool</i> ); <b>(b)</b> 2,6-diformilpiridina ( <i>DFPy</i> ). .....	36
<b>Esquema 14.</b> Síntese do ligante <i>DOH</i> , onde: <b>(a)</b> salicilaldeído, <b>(b)</b> 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione ( <i>FTD</i> ), <b>(c)</b> ligante <i>DOH</i> . ....	37
<b>Esquema 15.</b> Síntese do ligante <i>DPy</i> , onde: <b>(a)</b> 2-formilpiridina ( <i>FPy</i> ), <b>(b)</b> 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione ( <i>FTD</i> ), <b>(c)</b> ligante <i>DPy</i> .....	38
<b>Esquema 16.</b> Síntese do complexo $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ , onde: <b>(a)</b> 2,6-diformil-4-metilfenol ( <i>DFMF</i> ), <b>(b)</b> 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione ( <i>FTD</i> ), <b>(c)</b> complexo $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ . ....	39
<b>Esquema 17.</b> Síntese do ligante <i>TPy</i> , onde: <b>(a)</b> 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione ( <i>FTD</i> ); <b>(b)</b> 2,6-diformilpiridina ( <i>DFPy</i> ); <b>(c)</b> ligante <i>TPy</i> . 40	
<b>Esquema 18.</b> Síntese dos complexos de cobre(II) com o ligante <i>DOH</i> <b>(a)</b> , onde a estrutura proposta é ilustrada em <b>(b)</b> e <b>(c)</b> .....	41
<b>Esquema 19.</b> Síntese do complexo de cobre(II) com o ligante <i>TOH</i> . <b>(a)</b> complexo $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ ; onde 3 estruturas possíveis propostas são ilustradas em <b>(b)</b> e <b>(c)</b> $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ ; <b>(d)</b> $[Cu_2(TOH)(H_2O)_4](ClO_4)_4$ .....	42

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Diagrama de Jablonski, onde: $S_0$ : estado fundamental singleto; $S_1$ e $S_2$ = primeiro e segundo estados excitados singleto, respectivamente; $T_1$ e $T_2$ = primeiro e segundo estados excitados tripleto, respectivamente; C.I.= conversão interna; C.IS.= cruzamento intersistemas; R.V.= relaxação vibracional; setas retas contínuas= absorção e emissão de energia radiante (fluorescência ou fosforescência); setas onduladas= processos não-radiativos; linhas horizontais grossas= níveis eletrônicos; linhas horizontais finas= níveis vibracionais (Adaptado) [3].	6
<b>Figura 2.</b> Ilustração do fenômeno de Deslocamento Stokes de uma molécula hipotética. As bandas azuis representam as bandas de absorção do estado fundamental para o primeiro e segundo estados excitados singletos ( $S_0 \rightarrow S_1$ ; $S_0 \rightarrow S_2$ ); a banda amarela representa a emissão fluorescente ( $S_1 \rightarrow S_0$ ); a banda vermelha representa a emissão fosforescente ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) (Adaptado) [3].	9
<b>Figura 3.</b> Estados singleto e tripleto da molécula de formaldeído (Adaptado) [3].	10
<b>Figura 4.</b> Representação de <b>(a)</b> estrutura molecular e <b>(b)</b> cristalina de um complexo de cobre(II) com um ligante diamidodiamino acíclico contendo o fluoróforo fluoreno [35].	21
<b>Figura 5.</b> Ligantes estudados pelo grupo obtidos a partir de condensações de Schiff. <b>(a)</b> “tidf”; <b>(b)</b> “tidadf”; <b>(c)</b> “meso”; <b>(d)</b> “dohpn”.	23
<b>Figura 6.</b> <b>(a)</b> ligante diamidodiiminodipiridina (DPy); <b>(b)</b> ligante diamidodiiminodifenol (DOH); <b>(c)</b> ligante macrocíclico tetraamidotetraiminodipiridina (TPy) e <b>(d)</b> ligante macrocíclico tetraamidotetraiminodifenol (TOH).	26
<b>Figura 7.</b> Espectro FTIR em pastilha de KBr de DFMF.	45
<b>Figura 8.</b> Espectro FTIR em pastilha de KBr de DEFM.	46
<b>Figura 9.</b> Espectro FTIR em pastilha de KBr de FTD.	48
<b>Figura 10.</b> Espectro de $^1H$ -RMN (pré-saturado) do precursor FTD. Solvente $DMSO-d_6$ .	49
<b>Figura 11.</b> Espectro FTIR em pastilha de KBr de Diéster.	51
<b>Figura 12.</b> Espectro FTIR em pastilha de KBr de Diálcool.	53
<b>Figura 13.</b> Espectro FTIR em pastilha de KBr de DFPy.	54
<b>Figura 14.</b> Representação da estrutura, em: <b>(a)</b> ligante DPy; <b>(b)</b> ligante DOH; <b>(c)</b> ligante TPy e <b>(d)</b> complexo $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ .	56

<b>Figura 15.</b> Espectro <i>FTIR</i> em pastilha de <i>KBr</i> de <i>DPy</i> (vermelho), <i>TPy</i> (verde), <i>DOH</i> (preto) e $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ (azul).	58
<b>Figura 16.</b> Espectro de $^1H$ -RMN (pré-saturado) do ligante <i>DPy</i> . Solvente <i>DMSO</i> - <i>d</i> 6.	59
<b>Figura 17.</b> Espectro de $^1H$ -RMN do ligante <i>DOH</i> . Solvente <i>DMSO</i> - <i>d</i> 6.	60
<b>Figura 18.</b> Espectro de $^1H$ -RMN do complexo $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ . Solvente <i>DMSO</i> - <i>d</i> 6.	61
<b>Figura 19.</b> Espectro de $^{13}C$ -RMN do ligante <i>DPy</i> , com sinal ajustado referente ao solvente <i>DMSO</i> , $\delta$ 39,5, em: <b>a)</b> com <i>DEPT</i> 135; <b>b)</b> sem <i>DEPT</i> 135.	64
<b>Figura 20.</b> Espectro de $^{13}C$ -RMN do ligante <i>DOH</i> , com sinal ajustado referente ao solvente <i>DMSO</i> , $\delta$ 39,5, em: <b>a)</b> com <i>DEPT</i> 135; <b>b)</b> sem <i>DEPT</i> 135.	66
<b>Figura 21.</b> Espectro de $^{13}C$ -RMN do ligante $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ , com sinal ajustado referente ao solvente <i>DMSO</i> , $\delta$ 39,5, em: <b>a)</b> com <i>DEPT</i> 135; <b>b)</b> sem <i>DEPT</i> 135.	68
<b>Figura 22.</b> Espectro de massas do ligante <i>DPy</i> . <i>ESI</i> -(-)- <i>HRMS</i> .	71
<b>Figura 23.</b> Espectro de massas do ligante <i>DOH</i> . <i>ESI</i> -(-)- <i>HRMS</i> .	71
<b>Figura 24.</b> Espectro de massas do complexo $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ . <i>ESI</i> -(+)- <i>HRMS</i> .	72
<b>Figura 25.</b> Espectro de massas do complexo $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ . <i>ESI</i> -(-)- <i>HRMS</i> .	72
<b>Figura 26.</b> Estudo da variação de concentração com relação à intensidade fluorescente do ligante <i>DPy</i> ( <b>a</b> ), <i>DOH</i> ( <b>b</b> ) e $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ ( <b>c</b> ). Onde: <b>vermelho</b> $[10^{-3}]$ mol L <sup>-1</sup> ; <b>azul</b> $[10^{-4}]$ mol L <sup>-1</sup> ; <b>verde</b> $[10^{-5}]$ mol L <sup>-1</sup> ; <b>rosa</b> $[10^{-6}]$ mol L <sup>-1</sup> ; <b>preto</b> $[10^{-7}]$ mol L <sup>-1</sup> . Slit 2,5 nm para ambas as fendas. $\lambda_{exc}$ = 277,96 nm.	75
<b>Figura 27.</b> Relação do espectro de absorção <i>UV-VIS</i> ( <b>azul</b> ), com os espectros de emissão fluorescente ( <b>vermelho</b> ) $[10 \mu\text{mol L}^{-1}]$ , e excitação fluorescente ( <b>preto</b> ) $[10 \mu\text{mol L}^{-1}]$ , do ligante <i>DPy</i> . ( $\lambda_{exc}$ : 277,96 nm; $\lambda_{em}$ : 306,87 nm)	76
<b>Figura 28.</b> Relação do espectro de absorção <i>UV-VIS</i> ( <b>azul</b> ), com os espectros de emissão fluorescente ( <b>vermelho</b> ) $[10 \mu\text{mol L}^{-1}]$ , e excitação fluorescente ( <b>preto</b> ) $[10 \mu\text{mol L}^{-1}]$ ; do ligante <i>DOH</i> . ( $\lambda_{exc}$ : 277,96 nm; $\lambda_{em}$ : 306,87 nm)	76
<b>Figura 29.</b> Relação do espectro de absorção <i>UV-VIS</i> ( <b>azul</b> ), com os espectros de emissão fluorescente ( <b>vermelho</b> ) $[0,1 \text{ mmol L}^{-1}]$ , e excitação fluorescente ( <b>preto</b> ) $[0,1 \text{ mmol L}^{-1}]$ , do complexo $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ . ( $\lambda_{exc}$ : 277,96 nm; $\lambda_{em}$ : 306,87 nm)	77
<b>Figura 30.</b> Espectro de emissão dos compostos <i>DPy</i> ( <b>vermelho</b> ), $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ ( <b>preto</b> ) e <i>DOH</i> ( <b>azul</b> ), com seus respectivos valores de rendimento quântico ( $\phi$ ). Slit 2,5 nm para ambas as fendas.	80

- Figura 31.** Espectro de emissão fluorescente do ligante *DPy*, ilustrado em contorno (a) e tridimensional (b). Slit 2,5 nm para ambas as fendas. ....82
- Figura 32.** Espectro de emissão fluorescente do ligante *DOH*, ilustrado em contorno (a) e tridimensional (b). Slit 2,5 nm para ambas as fendas. ....83
- Figura 33.** Espectro de emissão fluorescente do complexo  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ , ilustrado em contorno (a) e tridimensional (b). Slit 2,5 nm para ambas as fendas. ....84
- Figura 34.** (a) Intensidade fluorescente do ligante *DPy* (vermelho) e *DOH* (cinza) na presença dos diversos íons (onde L corresponde ao respectivo ligante indicado pela coloração); (b) Relação das intensidades de fluorescência na ausência ( $F_0$ ) e na presença (F) dos diversos íons. ....86
- Figura 35.** Gráfico de linearização de Ster-Volmer para o ligante *DPy* na presença de íons cobre(II). ....88
- Figura 36.** Gráfico de linearização de Benesi-Hildebrand para o ligante *DPy*. Os pontos são as médias de medidas em triplicata. ....89
- Figura 37.** Gráfico de Job (Job's Plot) para o sistema *DPy* e íons cobre(II) em *DMSO*. ( $\lambda=302nm$ ) ....90
- Figura 38.** (a) ligante *DPy*. (b) proposta para o complexo de cobre(II) com o ligante *DPy*, em uma estequiometria 2:1 (metal:ligante). ....91
- Figura 39.** Comparativo dos espectros normalizados de excitação fluorescente do ligante *DPy* (preto) com o seu complexo de cobre(II) (vermelho) em solução usando *DMSO* como solvente. ( $\lambda_{em}= 307nm$ ) ....92
- Figura 40.** Processo de transferência de elétron fotoinduzida (*PET*) redutiva (a) e oxidativa (b). Onde: **D**= doador de elétron, **A**= acceptor de elétron. (Adaptado) [3]. ...93
- Figura 41.** Ilustração do mecanismo *PET* para o ligante *DPy*. ....94
- Figura 42.** Teste de competição de íons para o ligante *DPy* em solução com íons cobre(II). Slit 1,5 nm para ambas as fendas. ....95
- Figura 43.** Limite de detecção (*LOD*) para o ligante *DPy* ( $10 \mu mol L^{-1}$ ) frente à íons  $Cu^{2+}$  ( $mol L^{-1}$ ). ....98
- Figura 44.** Inversão dos estados  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  induzida pelo aumento da polaridade (Adaptado) [3]. ....99
- Figura 45.** Efeito na intensidade fluorescente com mistura de solventes (1:1 v/v) para o ligante *DPy*. Onde 1= *DMSO* (vermelho); 2= *DMSO*+acetonitrila (azul);



3= DMSO+DMF ( <b>verde</b> ); 4= DMSO+metanol ( <b>roxo</b> ); 5= DMSO+etanol ( <b>laranja</b> ); 6= DMSO+tolueno ( <b>rosa</b> ). ( $\lambda_{\text{emissão}}$ 307 nm).....	100
<b>Figura 46.</b> Estrutura proposta para os complexos em: <b>(a)</b> $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ ; <b>(b)</b> $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ ; <b>(c)</b> $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ .....	102
<b>Figura 47.</b> Espectro FTIR em pastilha de KBr dos complexos $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ ( <b>vermelho</b> ), $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ ( <b>preto</b> ) e $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ ( <b>azul</b> ). .....	104
<b>Figura 48.</b> Espectro de massas referente ao complexo $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ . ESI(-)-HRMS.....	105
<b>Figura 49.</b> Espectro de massas referente ao complexo $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ . ESI(-)-HRMS.....	106
<b>Figura 50.</b> Espectro de massas referente ao complexo $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ . ESI-(+)-HRMS. ....	106
<b>Figura 51.</b> Espectros de EPR do complexo $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ <b>(a)</b> em: <b>(b)</b> sólido (77K e temperatura ambiente (TA)); <b>(c)</b> solução (experimental e simulado) (DMSO:MeOH, 1:1, v/v).....	111
<b>Figura 52.</b> Espectros de EPR do complexo $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ <b>(a)</b> em: <b>(b)</b> sólido (77K e temperatura ambiente (TA)); <b>(c)</b> solução (experimental e simulado) (DMSO:MeOH, 1:1, v/v) .....	112
<b>Figura 53.</b> Espectros de EPR do complexo $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ <b>(a)</b> (ilustrando as 3 possíveis espécies observadas) em: <b>(b)</b> sólido (77K e temperatura ambiente (TA)); <b>(c)</b> solução experimental, simulado, espécie 1, 2 e 3 (DMSO:MeOH, 1:1, v/v).....	114
<b>Figura 54.</b> Espectro de emissão fluorescente dos complexos $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ ( <b>vermelho</b> ), $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ ( <b>azul</b> ) e $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ ( <b>preto</b> ). Slit 2,5 nm para ambas as fendas. ....	115
<b>Figura 55.</b> Comparativo da intensidade fluorescente dos complexos de cobre(II) obtidos a partir de seus precursores, todos em solução de DMSO. Slit 2,5 nm para ambas as fendas. $[10 \mu\text{mol L}^{-1}]$ . ....	116
<b>Figura 56.</b> Espectro normalizado de emissão fluorescente ( <b>preto</b> ) e excitação ( <b>vermelho</b> ) do complexo $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ . Slit 2,5 nm para ambas as fendas....	116
<b>Figura 57.</b> Espectro normalizado de emissão fluorescente ( <b>preto</b> ) e excitação ( <b>vermelho</b> ) do complexo $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ . Slit 2,5 nm para ambas as fendas. ....	117

<b>Figura 58.</b> Espectro normalizado de emissão fluorescente ( <b>preto</b> ) e excitação ( <b>vermelho</b> ) do complexo $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ . Slit 2,5 nm para ambas as fendas. ....	117
<b>Figura 59.</b> Espectro de emissão fluorescente do complexo $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ , ilustrado em contorno ( <b>a</b> ) e tridimensional ( <b>b</b> ). Slit 2,5 nm para ambas as fendas..	119
<b>Figura 60.</b> Espectro de emissão fluorescente do complexo $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ , ilustrado em contorno ( <b>a</b> ) e tridimensional ( <b>b</b> ). Slit 2,5 nm para ambas as fendas. ....	120
<b>Figura 61.</b> Espectro de emissão fluorescente do complexo $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ , ilustrado em contorno ( <b>a</b> ) e tridimensional ( <b>b</b> ). Slit 2,5 nm para ambas as fendas..	121
<b>Figura 62.</b> Diagrama de energia dos orbitais “d” de um metal em ( <b>a</b> ) geometria octédrica ( $O_h$ ); ( <b>b</b> ) e ( <b>c</b> ) geometria quadrado planar ( $D_{4h}$ ) formados a partir do afastamento das ligações ao longo do eixo z. ....	123
<b>Figura 63.</b> Espectros de absorção UV-VIS dos complexos sólidos de $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ ( <b>violeta</b> ), $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ ( <b>ciano</b> ) e $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ ( <b>vermelho</b> ). ....	124
<b>Figura 64.</b> ( <b>a</b> ) Complexo $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ . ( <b>b</b> ) Modelagem molecular para o complexo $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ . ....	126
<b>Figura 65.</b> ( <b>a</b> ) Complexo $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ . ( <b>b</b> ) Modelagem molecular para o complexo $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ . ....	127
<b>Figura 66.</b> ( <b>a</b> ) Complexo $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ . ( <b>b</b> ) Modelagem molecular para o complexo $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ . ....	128
<b>Figura 67.</b> ( <b>a</b> ) Complexo $[Cu_2(DPy)(H_2O)_2]$ . ( <b>b</b> ) Modelagem molecular para o complexo $[Cu_2(DPy)(H_2O)_2]$ . ....	129
<b>Figura 68.</b> ( <b>a</b> ) Complexo $[Cu_4(DPy)_2(H_2O)_4]$ . ( <b>b</b> ) Modelagem molecular para o complexo $[Cu_4(DPy)_2(H_2O)_4]$ . ....	130
<b>Figura 69.</b> Representação ORTEP do complexo binuclear $[Cu_2(DOH)_2]$ (as moléculas de água de cristalização foram omitidas na representação). ....	134
<b>Figura 70.</b> Representação ORTEP simplificada do complexo binuclear $[Cu_2(DOH)_2]$ (as moléculas de água de cristalização foram omitidas na representação). ....	135

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Tipos de Luminescência [3].	2
<b>Tabela 2.</b> Duração estimada dos processos não-radiativos e fotoluminescentes [3].	8
<b>Tabela 3.</b> Atribuição tentativa das principais bandas do espectro <i>FTIR</i> do composto <i>DFMF</i> .	44
<b>Tabela 4.</b> Atribuição tentativa das principais bandas do espectro <i>FTIR</i> do composto <i>DEFM</i> .	46
<b>Tabela 5.</b> Atribuição tentativa das principais bandas do espectro <i>FTIR</i> do composto <i>FTD</i> .	47
<b>Tabela 6.</b> Deslocamento químico, multiplicidade e integração dos sinais de $^1\text{H}$ -RMN do ligante <i>FTD</i> .	50
<b>Tabela 7.</b> Atribuição tentativa das principais bandas do espectro <i>FTIR</i> do composto <i>Diéster</i> .	51
<b>Tabela 8.</b> Atribuição tentativa das principais bandas do espectro <i>FTIR</i> do composto <i>Diálcool</i> .	52
<b>Tabela 9.</b> Atribuição tentativa das principais bandas do espectro <i>FTIR</i> do composto <i>DFPy</i> .	54
<b>Tabela 10.</b> Valores de análise elementar ( <i>CHN</i> ) dos compostos <i>DPy</i> , <i>DOH</i> , <i>TPy</i> e $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ .	55
<b>Tabela 11.</b> Atribuição tentativa das principais bandas do espectro <i>FTIR</i> de <i>DPy</i> , <i>TPy</i> , <i>DOH</i> e $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ . Valores de número de onda em $\text{cm}^{-1}$ .	57
<b>Tabela 12.</b> Deslocamento químico, multiplicidade e integração dos sinais de $^1\text{H}$ -RMN do ligante <i>DPy</i> .	62
<b>Tabela 13.</b> Deslocamento químico, multiplicidade e integração dos sinais de $^1\text{H}$ -RMN do ligante <i>DOH</i> .	62
<b>Tabela 14.</b> Deslocamento químico, multiplicidade e integração dos sinais de ressonância no espectro de $^1\text{H}$ -RMN do complexo $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ .	63
<b>Tabela 15.</b> Deslocamentos químicos dos sinais de ressonância nos espectros (a) e (b) de $^{13}\text{C}$ -RMN do ligante <i>DPy</i> , referente a <b>Figura 19</b> .	65
<b>Tabela 16.</b> Deslocamentos químicos dos sinais de ressonância nos espectros (a) e (b) de $^{13}\text{C}$ -RMN do ligante <i>DOH</i> , referentes a <b>Figura 20</b> .	67
<b>Tabela 17.</b> Deslocamentos químicos dos sinais de ressonância nos espectros (a) e (b) de $^{13}\text{C}$ -RMN do complexo $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ , referente a <b>Figura 21</b> .	69

<b>Tabela 18.</b> Relação massa/carga ( $m/z$ ) e atribuição tentativa dos picos obtidos nos espectros de massas dos compostos <i>DPy</i> , <i>DOH</i> e $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ .....	70
<b>Tabela 19.</b> Comparação dos valores das relações $m/z$ (massa/carga) dos fragmentos obtidos e calculados através do programa ChemDraw*. (NO= não obtido) .....	73
<b>Tabela 20.</b> Dados fotofísicos dos compostos <i>DPy</i> , <i>DOH</i> e $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ . ....	77
<b>Tabela 21.</b> Atribuição tentativa e valores de absorvidade molar das bandas do espectro <i>UV-VIS</i> de <i>DPy</i> , <i>DOH</i> e $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ .....	78
<b>Tabela 22.</b> Valores de constante de supressão ( <b>K<sub>sv</sub></b> ) e constante de estabilidade ( <b>K<sub>s</sub></b> ) do complexo formado em solução do ligante <i>DPy</i> e cobre(II). ....	91
<b>Tabela 23.</b> Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com trabalhos similares para a detecção de íons $Cu^{2+}$ .....	97
<b>Tabela 24.</b> Valores de momento dipolo dos solventes ( $\mu$ /Debye). ( $1D = 3,33564 \times 10^{-30}$ C m) .....	100
<b>Tabela 25.</b> Valores de análise elementar ( <i>CHN</i> ) dos complexos $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ , $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ e $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ . ....	101
<b>Tabela 26.</b> Atribuição tentativa das principais bandas do espectro <i>FTIR</i> dos complexos de cobre (II) com os ligantes <i>DOH</i> e <i>TOH</i> . Onde <b>(a)</b> $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ ; <b>(b)</b> $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ ; <b>(c)</b> $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ . Valores de número de onda em $cm^{-1}$ .....	103
<b>Tabela 27.</b> Relação massa/carga ( $m/z$ ) e atribuição tentativa dos picos obtidos nos espectros de massas dos complexos $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ , $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ e $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ . ....	105
<b>Tabela 28.</b> Comparação dos valores das relações $m/z$ (massa/carga) dos fragmentos obtidos dos complexos e calculados através do programa ChemDraw*. ....	107
<b>Tabela 29.</b> Valores obtidos para a relação <b>g<sub>II</sub>/A<sub>II</sub></b> e a provável geometria dos complexos. ( <b>A<sub>II</sub></b> em $cm^{-1}$ ).....	110
<b>Tabela 30.</b> Parâmetros dos espectros de <i>EPR</i> simulados dos complexos. (M.C.=modo de coordenação) .....	110
<b>Tabela 31.</b> Valores de concentração com máxima intensidade fluorescente, e comprimentos de onda de excitação e emissão fluorescente máximos nestas concentrações. ....	115
<b>Tabela 32.</b> Atribuição tentativa das bandas do espectro de absorção <i>UV-VIS</i> dos complexos de cobre(II). ....	124
<b>Tabela 33.</b> Principais dados cristalográficos do complexo $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ . ....	132

<b>Tabela 34.</b> Principais dados cristalográficos do complexo $[Cu_2(DOH)_2]H_2O$ [36]...	133
<b>Tabela 35.</b> Dados cristalográficos e de refinamento de estrutura. ....	153
<b>Tabela 36.</b> Comprimentos e ângulos de ligação. ....	154
<b>Tabela 37.</b> Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico (Uiso) e anisotrópico (Uani) ( $\text{\AA}^2$ ). ....	163
<b>Tabela 38.</b> Parâmetros de deslocamento anisotrópico ( $\text{\AA}^2$ ). ....	168

## Glossário

<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
<b>DEFM</b>	Dietil 2-(9-fluorenil) malonato
<b>DEPT-135</b>	Do inglês <i>"Distortionless Enhancement by Polarization Transfer on 135°"</i>
<b>DFMF</b>	2,6-diformil 4-metilfenol
<b>DFPy</b>	2,6-diformilpiridina
<b>Diálcool</b>	2,6-dihidroximetilpiridina
<b>Diéster</b>	Dimetil-2,6-dicarboxipiridina
<b>DMF</b>	<i>N,N</i> -dimetilformamida
<b>DMP</b>	2,2-dimetilpropano
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>DOH</b>	ligante diamidodiminodifenol
<b>DPy</b>	ligante diamidodiiminodipiridina
<b>DRX</b>	Difratometria de raios X
<b>en</b>	Etilenodiamina
<b>EPR</b>	Ressonância Paramagnética Eletrônica, do inglês <i>"Eletronic Paramagnetic Resonance"</i>
<b>Et<sub>2</sub>O</b>	Dietil éter
<b>Et<sub>3</sub>N</b>	Trietilamina
<b>FPy</b>	2-formil-piridina
<b>FTD</b>	6-(9-fluorenil) -1,4,8,11- tetraazaundecano-5,7-dione
<b>FTIR</b>	Infravermelho com transformada de Fourier, do inglês <i>"Fourier Transform Infrared"</i>
<b>HMTA</b>	Hexametilenotetramina
<b>LOD</b>	Limite de detecção, do inglês <i>"Limit of detection"</i>
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b>TOH</b>	ligante tetraamidotetraiminodifenol
<b>TPy</b>	ligante tetraamidotetraiminodipiridina
<b>UV-VIS</b>	Ultravioleta Visível

## Resumo

Ligantes polifuncionais tem sido sistematicamente investigados em nosso grupo de pesquisa e com a finalidade de dar continuidade neste segmento e o objetivo de expandir a química de coordenação de ligantes quelatos, o presente trabalho trata da preparação de ligantes polifuncionais contendo cromóforos fotoluminescentes que possam ser utilizados na detecção seletiva de íons de metais de transição. Estes ligantes são formados a partir da condensação entre aldeídos e aminas primárias, conhecidos como Bases de Schiff, e interessantes para a exploração da Química de Coordenação devido ao elevado número de átomos doadores, ampliando a variedade de complexos que podem ser obtidos. Assim, nossos esforços foram destinados na síntese e caracterização de ligantes polifuncionais como diamidodiiminodipiridina (*DPy*), diamidodiiminodifenol (*DOH*), tetraamidotetraiminodifenol (*TOH*) e tetraamidotetraiminodipiridina (*TPy*) (**Figura 6**), que contém o grupamento fluoreno, o qual atua como cromóforo nos sistemas. Os seguintes complexos de cobre(II):  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ ,  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$  e  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$  foram isolados além de outros investigados em solução. Propriedades fotofísicas, espectroscópicas e estruturais foram estudadas com ênfase na exploração da capacidade de reconhecimento de íons metálicos (analitos), destacada pelas propriedades luminescentes da unidade ativa do “sensor”, neste caso, conferida pelo grupamento fluoreno. Observou-se que o ligante *DPy* possui rendimento quântico de 5 a 10 vezes superior aos demais ligantes estudados, bem como, maior sensibilidade aos de íons cobre(II) em solução (*DMSO*); podendo atuar como um sensor fluorescente de efeito *CHEQ* (do inglês *Chelation Enhancement Quenching effect*), resultando portanto na supressão da intensidade de fluorescência, baseado no mecanismo *PET* (do inglês *Photoinduced Electron Transfer*). O limite de detecção (*LOD*) calculado para o sistema do ligante *DPy* com íons cobre(II) foi de  $0,038 \mu\text{mol L}^{-1}$ , consideravelmente baixo quando comparado à trabalhos similares da literatura. Os gráficos de Job, Stern-Volmer e Benesi-Hildebrand indicam uma estequiometria de 2:1 (metal:ligante) e uma constante de afinidade de  $2 \times 10^{12} \text{L}^2 \text{mol}^{-2}$ , indicando a formação de um complexo muito estável.

**Palavras-chave:** quimiossensor, ligantes polidentados, macrocíclicos

### Abstract

Our research group has interest in multifunctional Lewis bases, particularly the coordination chemistry of quelaate ligands, especially macrocycle ligands. In this work we continue to expand that chemistry and focused on photoluminescent multidentate ligands in an attempt to develop new selective sensors for metal ions in solution. The *N,O*-ligands herein studied and referred to as diamidodiiminodipirydine (*DPy*), diamidodiiminodifenol (*DOH*), tetraamidotetraiminodifenol (*TOH*) and tetraamidotetraiminodipyridine (*TPy*) (**Figure 6**) were prepared through conventional Schiff-base condensation reactions between aldehydes and primary amines. The ligands usually offer a high number of potential donor atoms and contain the fluorene chromophore unit. The ligands and the following copper(II) complexes,  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ ,  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$  and  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$  were isolated as well as other complexes were studied in solution with emphasis on their photophysical, spectroscopic and structural properties. The ligand *DPy* showed high quantum yields, 5-10 times superior to the others. Further, *DPy* exhibited selectivity towards copper(II) ions, forming a very stable 2:1 (metal:ligand) complex in *DMSO* solutions. Affinity constant of  $2 \times 10^{12} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$  was determined via Stern-Volmer and Benesi-Hildebrand equations and a limit of detection for copper(II) was measured as low as  $0,038 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ . Based on similar cases in the literature, it was proposed a *PET* = photoinduced electron transfer mechanism to explain the quenching of fluorescence observed upon coordination of *DPy* to copper(II) ions.

**Key-words:** chemosensor, ligands multidentate, macrocyclic



## 1. Introdução

### 1.1 Radiação eletromagnética

A radiação eletromagnética pode ser tratada como uma onda, que possui propriedades como comprimento de onda ( $\lambda$ ), frequência ( $\nu$ ), velocidade e amplitude. Porém, quando se considera os fenômenos relacionados à absorção e emissão de energia radiante, o modelo ondulatório é falho. Portanto, para esses processos, a radiação eletromagnética é tratada como pacotes discretos de energia, ou partículas chamadas fótons ou quanta. Ambas as definições estão corretas (onda e partícula), e são complementares, pois podemos observar que a energia de um fóton é diretamente proporcional à sua frequência e número de onda ( $\bar{\nu}$ ), e inversamente proporcional a seu comprimento de onda, como mostra a **Equação 1** abaixo, em que “ $h$ ” é a constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34}$  J s) e “ $c$ ” é a velocidade da luz no vácuo [1-2]

$$E_{\text{fóton}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (1)$$

#### 1.1.1 Interação da radiação eletromagnética com a matéria

Com o objetivo de obter informações sobre uma amostra/analito, utiliza-se o estudo da interação entre radiação eletromagnética e matéria, chamada espectroscopia; os métodos espectroscópicos são baseados na medida da quantidade de energia radiante emitida e/ou absorvida nesse estudo.

Em geral, a amostra é estimulada por uma fonte de energia, podendo ser energia térmica, elétrica, luz ou reações químicas. Antes do estímulo, o analito se encontra no seu estado de menor energia, chamado estado fundamental; e após o estímulo, parte das espécies do analito absorve a energia aplicada, e sofre uma transição para um estado de maior energia, chamado estado excitado. Pode-se então, obter informações sobre o analito de interesse de duas maneiras, a primeira delas é medindo-se a radiação eletromagnética absorvida em função da excitação (se a fonte de estimulação for luz) e a segunda é medindo-se a radiação eletromagnética emitida pela espécie quando a mesma retorna ao estado fundamental após a excitação [1-2].

## 1.2 Luminescência

Segundo Valeur [3], *“luminescência é a emissão de fótons na região ultravioleta, visível ou infravermelho de espécies excitadas eletronicamente”*. Sendo o prefixo *“lumen”* originário do latim, que significa *“luz”*, o físico Eilhardt Wiedemann (1888) foi quem primeiro usou o termo *“luminescenz”* para descrever um processo oposto à incandescência, se referindo a um *“fenômeno de luz que não está condicionado ao aumento da temperatura para ocorrer”*. Existem diversos tipos de luminescência, que se diferem pelo modo como se dá a excitação das espécies, como ilustra a **Tabela 1**.

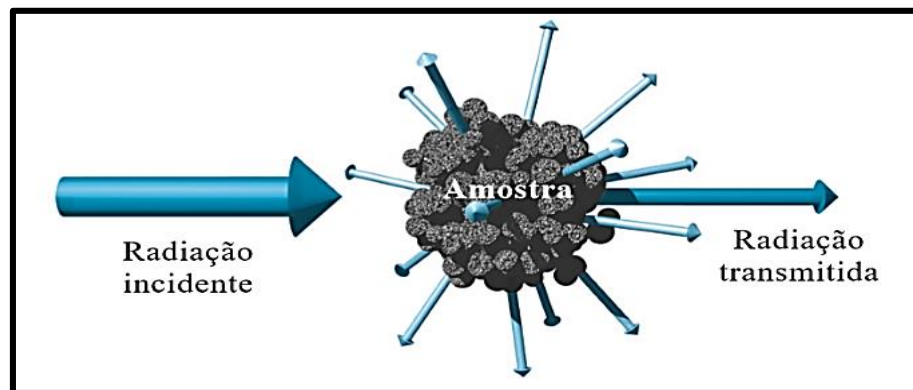
**Tabela 1:** Tipos de Luminescência [3].

Fenômeno	Modo de excitação
Fotoluminescência	Absorção de luz
Bioluminescência	Processos bioquímicos
Quimiluminescência	Processos químicos
Termoluminescência	Aquecimento
Eletroluminescência	Campo elétrico
Radioluminescência	Radiação ionizante
Sonoluminescência	Ultrassom

### 1.2.1 Fotoluminescência: conceito e subdivisão

O fenômeno da fotoluminescência é um dos possíveis fenômenos que pode ocorrer quando se trata da interação entre luz e matéria; e subdivide-se em fluorescência e fosforescência [3]. A fotoluminescência ocorre quando determinadas espécies absorvem radiação eletromagnética, fazendo com que seus elétrons saltem do estado fundamental, para estados mais energéticos, e ao retornarem, emitam a energia absorvida na forma de fótons ou quanta de energia [1-5]; desta forma, a espectroscopia de fotoluminescência consiste da medida da quantidade de radiação emitida, permitindo obter informações sobre o analito de interesse, como é

evidenciado no **Esquema 1**. De maneira geral, a emissão fotoluminescente, com poucas exceções, ocorre quando o elétron excitado encontra-se no primeiro estado excitado e ao retornar ao estado fundamental, emite um fóton de energia; portanto, para os processos fotoluminescentes, a transição de maior relevância é entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental, seja em espécies atômicas ou moleculares.



**Esquema 1.** Fenômeno da Fotoluminescência [1].

### 1.3 Fotoluminescência Molecular: principais características

#### 1.3.1 Etimologia e definições

O termo em inglês “*phosphorescence*” tem origem grega, onde o prefixo “*phosphor*” significa “*aquele que carrega luz*”, e é usado desde a Idade Média para se referir aos materiais que “*brilhavam*” no escuro depois de serem expostos à luz [3]. O termo “*fluorescence*” foi introduzido pelo físico George Gabriel Stokes, que usou o prefixo “*fluor*” se referindo ao fenômeno observado através do minério fluorita (fluoreto de cálcio), que emite luz quando excitado, e de maneira análoga ao termo “*opalescência*”, que é derivado do nome de um mineral [3].

Segundo Valeur [3], no século XIX a diferença entre fluorescência e fosforescência foi estabelecida por meio de um simples teste empírico, sendo então a definição de fluorescência considerada como “*emissão de luz que desaparece simultaneamente com o fim da excitação*”, e para fosforescência “*emissão de luz que persiste mesmo após o fim da excitação*”. Nos dias atuais, sabemos que tais

definições não são adequadas, pois existem processos de fluorescência de longa duração (fluorescência retardada), e fosforescência de curta duração [6-7].

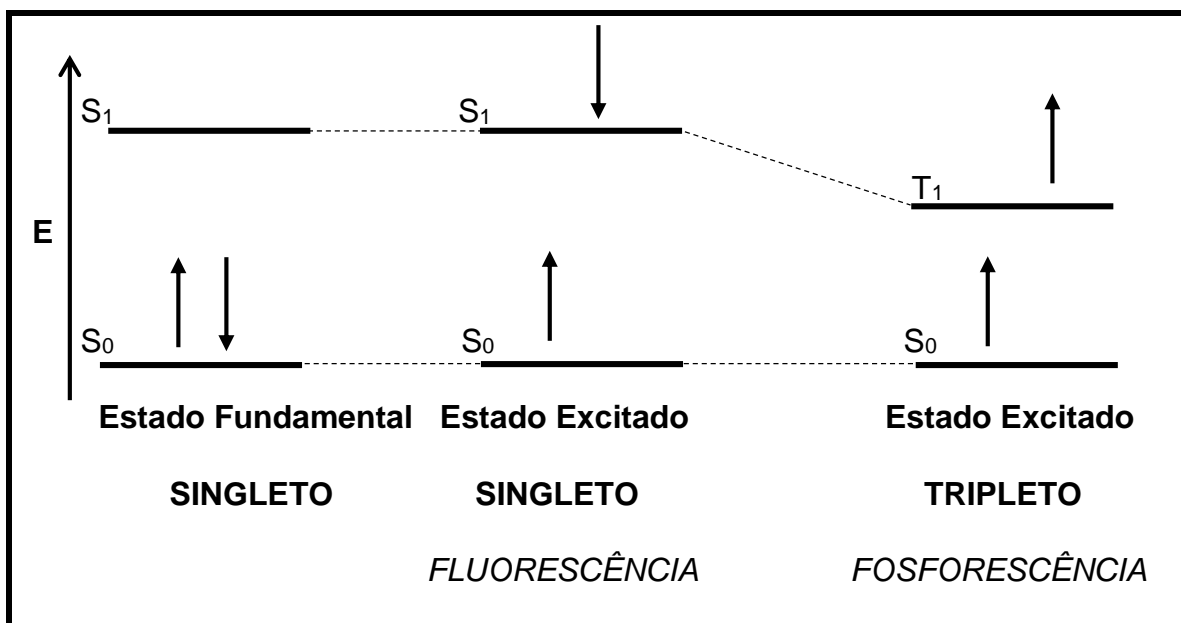
A característica que distingue de modo mais correto os fenômenos de fluorescência e fosforescência, segundo Lakowicz [4], diz respeito à diferença da multiplicidade de spin ( $2S+1$ ) dos estados de energia envolvidos na transição eletrônica, quando a molécula é excitada por meio de radiação. Na fluorescência, os estados possuem multiplicidade de spin singleto, e na fosforescência, multiplicidade tripleto.

### 1.3.2 Multiplicidade de spin e emissão fotoluminescente

A emissão fluorescente ocorre quando um elétron no estado excitado de energia preserva a orientação de spin que apresentava no estado fundamental [1-2] (**Esquema 2**), mantendo sua multiplicidade de spin como singleto. Desta forma, o retorno ao estado fundamental é permitido por spin [8-10], obedecendo as regras de transição da espectroscopia eletrônica, chamada “*regras de seleção*”, e ocorre muito rapidamente, na ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  s.

De modo contrário, a emissão fosforescente ocorre quando um elétron no estado excitado de energia possui a mesma orientação de spin em relação ao elétron que permaneceu no estado fundamental [1-2] (**Esquema 2**), gerando um estado excitado de multiplicidade de spin tripleto. Desta forma, o retorno ao estado fundamental não é permitido por spin [8-10], conforme as regras de seleção, e quando ocorre, a emissão de luz é mais demorada em comparação à fluorescência, na ordem de  $10^{-3}$  a  $10^0$  s, podendo apresentar tempos ainda maiores.

De acordo com Hund [11], o estado de menor energia possui a maior multiplicidade de spin ( $2S + 1$ ), portanto, o estado tripleto é menos energético quando comparado ao estado singleto de energia, como mostra o **Esquema 2. Estados de spin eletrônicos de moléculas fluorescentes e fosforescentes, onde:**  $S_0$ = estado fundamental singleto,  $S_1$ = primeiro estado excitado singleto,  $T_1$ = primeiro estado excitado tripleto. , e é por isso, que as emissões fosforescentes sempre irão apresentar comprimentos de onda maiores (menos energéticas) em relação aos comprimentos de onda de absorção e de emissão fluorescente singleto, independente da transição envolvida.



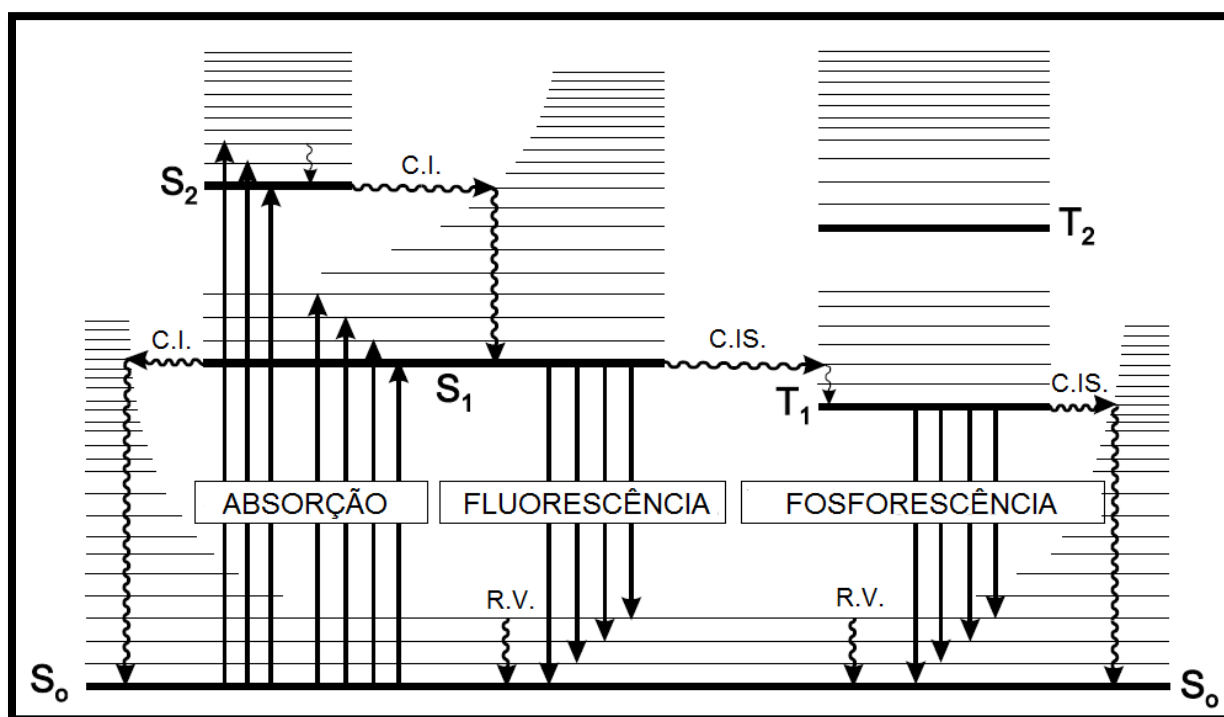
**Esquema 2.** Estados de spin eletrônicos de moléculas fluorescentes e fosforescentes, onde: S<sub>0</sub>= estado fundamental singlete, S<sub>1</sub>= primeiro estado excitado singlete, T<sub>1</sub>= primeiro estado excitado tripleto.

### 1.3.3 Diagrama de Jablonski e Deslocamento Stokes

Como a maioria das transições de absorção de energia envolvem estados mais energéticos que o primeiro estado excitado, que é o estado de maior relevância para os fenômenos fotoluminescentes, para que haja emissão radiante há inicialmente dissipação da energia excedente por outros mecanismos até o primeiro estado excitado; a esses mecanismos dá-se o nome de **processos não-radiativos** [1-5], pois não envolvem emissão de luz, e podem ser do tipo: *conversão interna*, *cruzamento intersistemas* e/ou *relaxação vibracional*. Por exemplo, o elemento sódio, no seu estado gasoso, pode ser excitado ao absorver um fóton de 589 nm ( $3s \rightarrow 3p$ ), correspondente à transição eletrônica do estado fundamental para o primeiro estado excitado; e ao retornar ao seu estado fundamental, pode emitir radiação fluorescente no mesmo comprimento de onda absorvido (fluorescência atômica ressonante); bem como, pode relaxar sem emissão de luz, com perda de energia para o meio, por processos não-radiativos; tendo como resultado, por exemplo, o aumento da temperatura [1-2,12].

O elemento sódio também pode absorver energia nos comprimentos de onda 330 nm ( $3s \rightarrow 4p$ ) ou 285 nm ( $3s \rightarrow 5p$ ) que correspondem à excitação da espécie atômica do estado fundamental para o 2º e 3º estados excitados, respectivamente; relaxar até o nível 3p (primeiro estado excitado) através de interações com o meio, sem emissão radiante, e então emitir um fóton de 589 nm ao retornar ao estado fundamental 3s, ou relaxar novamente através de processos não-radiativos [1-2,12].

Esse processo de relaxação, com perda de energia para o meio sem emissão radiante é mais comumente observada em **espécies moleculares**, que possuem além dos níveis eletrônicos, os níveis vibracionais e rotacionais da molécula; e são ilustrados através do **Diagrama de Jablonski**, também chamado de Diagrama de Perrin-Jablonski [3]. O diagrama ilustra de maneira simples (**Figura 1**), os caminhos possíveis para: *absorção de fótons*, *relaxação vibracional*, *conversão interna*, *fluorescência*, *cruzamento intersistemas*, *fosforescência*.



**Figura 1.** Diagrama de Jablonski onde:  $S_0$ : estado fundamental singlete;  $S_1$  e  $S_2$ = primeiro e segundo estados excitados singlete, respectivamente;  $T_1$  e  $T_2$ = primeiro e segundo estados excitados tripleto, respectivamente; C.I.= conversão interna; C.IS.= cruzamento intersistemas; R.V.= relaxação vibracional; setas retas contínuas= absorção e emissão de energia radiante (fluorescência ou fosforescência); setas onduladas= processos não-radiativos; linhas horizontais grossas= níveis eletrônicos; linhas horizontais finas= níveis vibracionais (Adaptado) [3].

Em geral, os processos não-radiativos ocorrem mais rapidamente quando comparados à processos fotoluminescentes, como mostra a **Tabela 2**; portanto, para que a emissão radiante ocorra é necessário uma “*competição*” com os diversos mecanismos de perda de energia existentes, e o processo que ocorrer em menor tempo será favorecido. Fato que justifica o fenômeno de fosforescência ser mais raro de se observar, pois normalmente, possui tempo de vida longo no estado excitado.

As transições das emissões fotoluminescentes ocorrem da relaxação radiante entre o menor nível vibracional do primeiro estado eletrônico excitado, até o estado eletrônico fundamental; tanto para os processos fluorescentes quanto para os fosforescentes.

Como já mencionado, os processos não-radiativos podem ser: *conversão interna, cruzamento interssistemas e relaxação vibracional*. Conversão interna é uma transição não-radiativa entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin; e ocorre entre níveis vibracionais isoenergéticos (energias iguais), a conversão se dá do nível vibracional de menor energia, do estado eletrônico mais energético envolvido na transição, em direção ao nível vibracional de mesma energia, do estado eletrônico de menor energia da transição. Cruzamento interssistemas é uma transição não-radiativa entre dois estados eletrônicos de multiplicidade de spin diferentes, e ocorre de maneira análoga à conversão interna, entre níveis vibracionais isoenergéticos, porém entre estados com multiplicidade diferente; é através dela que o fenômeno de fosforescência pode ser observado, bem como, um fenômeno ainda mais raro, que é a fluorescência retardada, que passa por um cruzamento interssistemas singleto→triplete, seguido de outro triplete→singleto; podendo emitir fluorescência ao retornar ao estado fundamental singleto; e leva esse nome pois o tempo de vida no estado excitado é prolongado e superior a um processo convencional de fluorescência. Cruzamento interssistemas, a princípio, é uma transição proibida, mas torna-se possível através do acoplamento spin-órbita. Alguns fatores favorecem o cruzamento por aumentarem o acoplamento spin-órbita, como a presença de átomos pesados como bromo e chumbo) Relaxação vibracional é uma transição não-radiativa entre níveis vibracionais de um mesmo estado eletrônico, e ocorre seguida da absorção até o nível vibracional de menor energia de um mesmo estado eletrônico, e em seguida dos processos de conversão interna e cruzamento interssistemas [3].

**Tabela 2.** Duração estimada dos processos não-radiativos e fotoluminescentes [3].

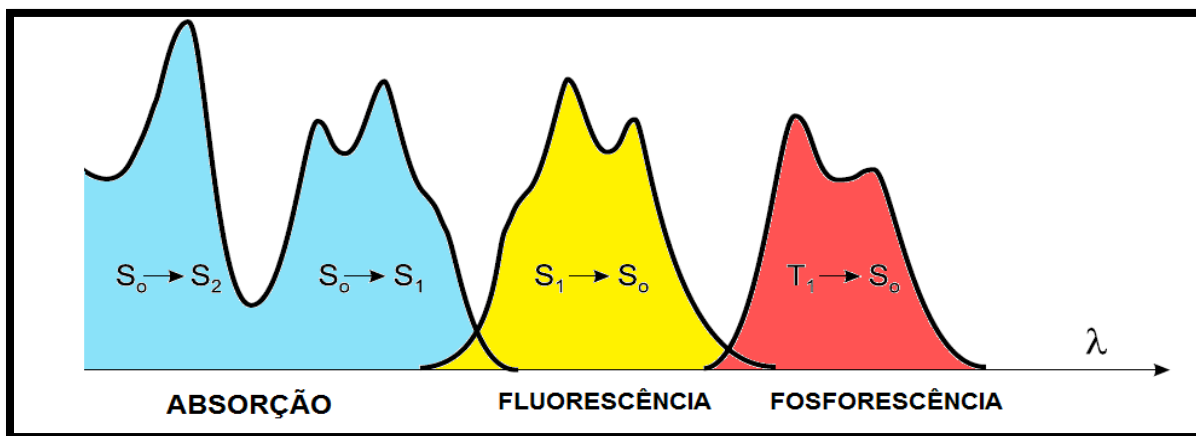
Fenômeno	Duração (s)
absorção de fótons	$10^{-15}$
relaxação vibracional	$10^{-12} - 10^{-10}$
conversão interna	$10^{-11} - 10^{-9}$
fluorescência	$10^{-10} - 10^{-7}$
cruzamento intersistemas	$10^{-10} - 10^{-8}$
fosforescência	$10^{-6} - 10^0$

Uma propriedade muito importante dos fenômenos fotoluminescentes, é o fato de que o espectro de emissão será o mesmo, independente do comprimento de onda de excitação; pois como a emissão radiante depende apenas dos dois estados de menor energia; qualquer energia absorvida superior a essa diferença, será rapidamente dissipada por processos não-radiativos [3].

Dessa forma, a emissão fotoluminescente, seja ela fluorescência ou fosforescência, sempre terá valores de comprimentos de onda maiores, ou seja, de menor energia, em relação ao comprimento de onda de excitação; esse fenômeno chama-se **Deslocamento Stokes** [1-5,13], que é ilustrado na **Figura 2**; e corresponde à diferença de energia entre o máximo da banda de absorção e o máximo da banda de emissão. No caso da fosforescência, como já mencionado, o Deslocamento Stokes é ainda mais acentuado devido ao estado tripleto, que possui menor energia em comparação ao estado singleto.

O grau de deslocamento pode sofrer influência do meio e da composição e estrutura do analito, um exemplo é a interação soluto-solvente (efeito solvatocrômico) [5]; de maneira geral, um deslocamento para comprimentos de onda mais longos chama-se “*deslocamento batocrômico*”, informalmente chamado de deslocamento-vermelho; de maneira análoga, um deslocamento para comprimentos de onda mais curtos, chama-se “*deslocamento hipsocrômico*”, informalmente chamado de deslocamento-azul.





**Figura 2.** Ilustração do fenômeno de Deslocamento Stokes de uma molécula hipotética. As bandas azuis representam as bandas de absorção do estado fundamental para o primeiro e segundo estados excitados singletos ( $S_0 \rightarrow S_1$ ;  $S_0 \rightarrow S_2$ ); a banda amarela representa a emissão fluorescente ( $S_1 \rightarrow S_0$ ); a banda vermelha representa a emissão fosforescente ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) (Adaptado) [3].

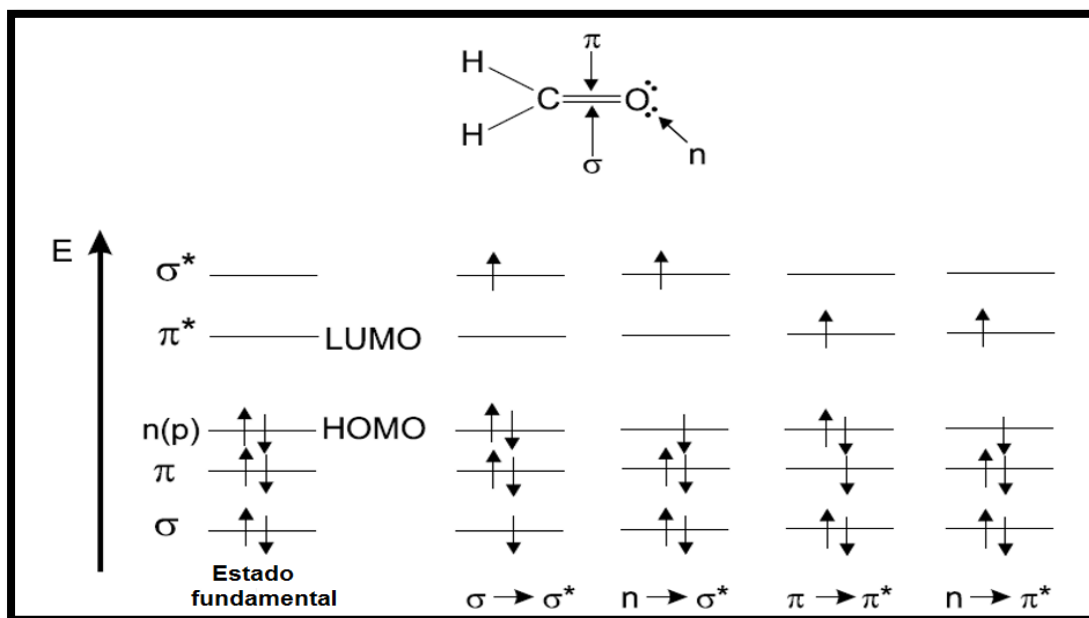
#### 1.4 Fluorescência Molecular

Dos processos fotoluminescentes, a fluorescência é o fenômeno que possui maior relevância analítica quando comparada à fosforescência [1-2], pois para esta ser estudada é necessário manter condições rigorosamente controladas; para que se garanta a emissão radiante e não o decaimento por mecanismos não-radiativos, já que esta ocorre em tempos maiores. Portanto para este trabalho dar-se-à ênfase na espectroscopia de fluorescência, também chamada de fluorimetria.

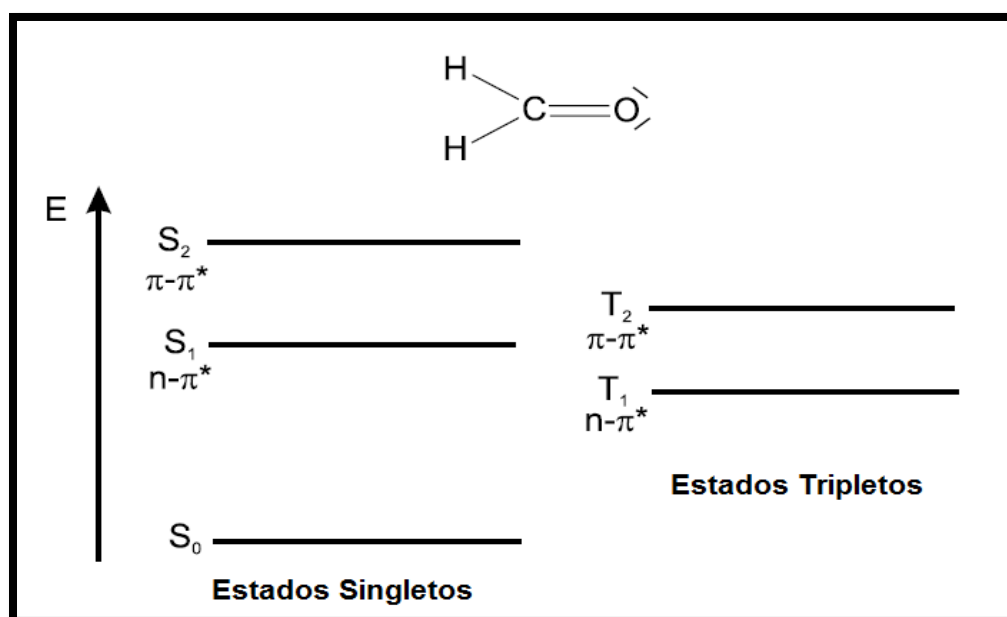
##### 1.4.1 Fatores que influenciam nas emissões fluorescentes

Quando se trata de excitação e emissão fotoluminescente de espécies moleculares, são importantes os seguintes orbitais: **HOMO** (do inglês Highest Occupied Molecular Orbital), orbital molecular de mais alta energia ocupado por elétrons; e **LUMO** (do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital), orbital de mais baixa energia desocupado [3]. Na molécula de formaldeído por exemplo, ilustrada no **Esquema 3**, o orbital HOMO é o orbital não-ligante “ $n$ ”, e o orbital LUMO é o orbital antiligante “ $\pi^*$ ”. Os estados singletos e tripletos excitados da molécula de formaldeído, podem ser observados na **Figura 3**.

Em geral, a ordem crescente de energia das transições eletrônicas moleculares são as seguintes:  $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$ .



**Esquema 3.** Níveis de energia dos orbitais da molécula de formaldeído, e algumas transições possíveis (Adaptado) [3].



**Figura 3.** Estados singlete e tripleto da molécula de formaldeído (Adaptado) [3].

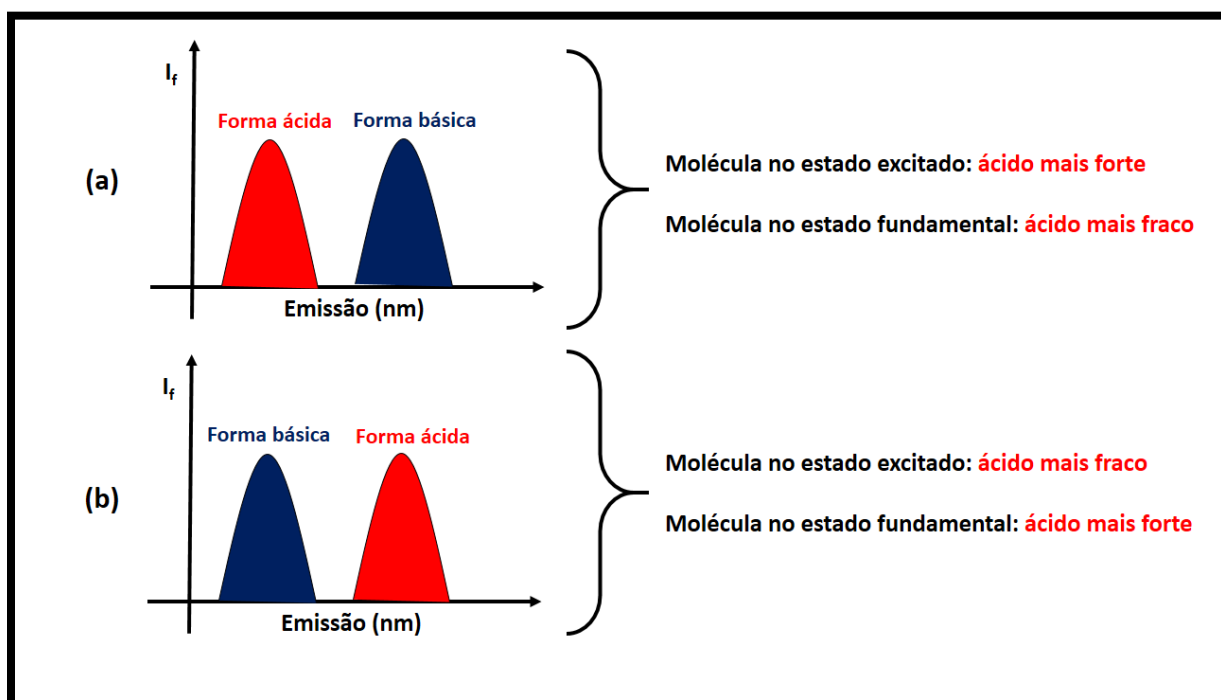
De maneira geral, moléculas orgânicas ricas em elétrons  $\pi$  (sistemas conjugados lineares ou cíclicos) com ou sem heteroátomos em sua cadeia principal, apresentam relativa rigidez e alto potencial fluorescente, devido justamente às restrições de liberdade vibracional que tais compostos apresentam, minimizando os processos de desativação não-radiativa [14]. Segundo Valeur [3], o aumento do grau de conjugação de um sistema provoca deslocamentos nos espectros de absorção e emissão para comprimentos de onda mais elevados (menor energia); exemplo disso, são as regiões dos espectros de emissão para as moléculas de naftaleno, antraceno, tetraceno e pentaceno, que emitem na região ultravioleta, azul, verde e vermelho, respectivamente; devido ao alto coeficiente de absorção molar das transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Outros fatores que podem influenciar nos processos fotoluminescentes e não-radiativos, bem como, na energia relativa do estado excitado de menor energia são: temperatura, pH, solvente, concentração e a presença de alguns grupos substituintes na molécula.

O aumento da temperatura permite que os mecanismos por relaxação vibracional sejam favorecidos, bem como o aumento na concentração do analito; e desta forma, a desativação por processos radiativos pode ser minimizada [14].

Em solução aquosa, os espectros de excitação e emissão fluorescente são dependentes do pH, devido às mudanças nas propriedades ácido-base da espécie molecular quando se encontra no estado fundamental e excitado [3]. A excitação de uma molécula do estado fundamental para estados mais energéticos é acompanhada por uma mudança no momento de dipolo elétrico da mesma; portanto, a distribuição da carga eletrônica na molécula excitada é diferente de quando ela se encontrava no estado de menor energia, desta forma, a molécula excitada possui propriedades químicas diferentes do estado fundamental [7]. Um dos exemplos mais interessantes é se a acidez ou basicidade da molécula for maior no estado excitado do que no estado fundamental, a excitação pode desencadear uma “*transferência de próton fotoinduzida*”. O caráter ácido de um grupo doador de prótons (por exemplo, -OH substituinte de um anel aromático), pode aumentar com a excitação, de modo que o  $pK_a$  no estado excitado deste grupo será menor que o  $pK_a$  no estado fundamental. De maneira análoga, o  $pK_b^*$  no estado excitado de um grupo receptor de prótons (por

exemplo, nitrogênio heterocíclico) será maior do que o  $pK_b$  no estado fundamental. Através de medidas espectroscópicas em conjunto com o Ciclo de Forster [3], pode-se concluir que se a banda de emissão da forma básica é localizada em comprimentos de onda mais altos do que na forma ácida, o  $pK_a^*$  no estado excitado é mais baixo do que o  $pK_a$  do estado fundamental (**Esquema 4(a)**), bem como, se a banda de emissão da forma básica é deslocada para comprimentos de onda menores em relação à banda de emissão da forma ácida, o ácido no estado excitado é mais fraco do que no estado fundamental (**Esquema 4(b)**).



**Esquema 4.** Representação da dependência nas bandas de emissão fluorescente de uma molécula com a variação do pH.

A escolha do solvente também pode influenciar diretamente nas emissões fotoluminescentes, quanto a sua viscosidade, polaridade e caráter prótico. O aumento da viscosidade do solvente diminui a taxa de colisões entre as moléculas, favorecendo as emissões radiantes. Por outro lado, o aumento da polaridade e caráter prótico do solvente, no caso de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , onde as moléculas no estado excitado são mais polares e possuem caráter mais básico quando se encontravam no estado

fundamental, geram a diminuição da energia relativa do estado excitado de menor energia, que pode acarretar em um aumento na eficiência dos processos não-radiativos e consequente diminuição fluorescente, com deslocamento Stokes maior conforme o aumento da polaridade do solvente, como já foi mencionado, conhecido como deslocamento batocrômico. No caso das transições  $n \rightarrow \pi^*$ , onde o estado excitado é menos polar, o aumento da polaridade e do caráter prótico do solvente provoca um deslocamento Stokes menor [14].

A natureza e a posição de grupos substituintes em compostos aromáticos influenciam diretamente as características fluorescentes [3,7], por exemplo, a presença de átomos pesados aumenta a probabilidade de ocorrer um cruzamento intersistemas, e portanto, favorece o fenômeno da fosforescência. Em geral, a presença de um heteroátomo na estrutura da molécula orgânica permite que a transição de mais baixa energia seja do tipo  $n \rightarrow \pi^*$ , provocando a diminuição fluorescente devido aos baixos valores de absorvidade molar associados a essa transição; é por isso que compostos azo e outros contendo grupo carbonila ou nitrogênio heterocíclico apresentam baixa fluorescência; bem como, transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que apresentam valores altos de coeficiente de absorção molar, possuem maior fluorescência [3].

#### 1.4.2 Rendimento quântico ou eficiência quântica fluorescente

Rendimento quântico, também chamado de eficiência quântica, é representado pelo símbolo " $\Phi$ " (letra "*phi*" em grego), e refere-se aos fenômenos fotoluminescentes através dos símbolos  $\Phi_F$  e  $\Phi_P$ , representando a fluorescência e fosforescência, respectivamente.

Em linhas gerais, rendimento quântico é a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos no processo radiativo, sendo a fração de moléculas excitadas que retornam ao estado fundamental com emissão de fótons [3] [15]; desta forma, um composto altamente fluorescente terá um rendimento quântico próximo à unidade ( $\Phi \rightarrow 1$ ).

Uma das formas mais simples e por esse motivo muito usada para os cálculos de rendimento quântico é a partir da comparação entre a amostra de interesse e uma amostra com rendimento quântico bem conhecido [16-17], ditos “*padrões quânticos*”. O cálculo pode ser feito através da **Equação 2** descrita abaixo [18]

$$\phi_a = \frac{F_a A_p n_a^2}{F_p A_a n_p^2} \phi_p \quad (2)$$

**onde:** os índices “a” e “p” correspondem à amostra e ao padrão, respectivamente;  $\Phi$ =rendimento quântico; F= área integrada dos espectros de emissão fotoluminescente; A= absorbância das amostras; n= índice de refração do solvente [19].

Os valores de absorbância das soluções da amostra de interesse e da amostra-padrão, devem ser baixos, normalmente  $A < 0,100$ , para evitar perda de energia por processos não-radiativos, bem como, efeitos de absorção primária e secundária, também chamados de efeitos de filtro interno, que ocorrem devido à alta concentração. A intensidade da radiação fluorescente é proporcional à potência do feixe de excitação absorvido pelo sistema [1]

$$F = K'(P_0 - P) \quad (3)$$

**onde:** F= intensidade da radiação fluorescente;  $P_0$ = potência do feixe incidente sobre a solução; P= potência após ter percorrido um caminho “b” do meio; K’= constante dependente do rendimento quântico do meio.

Desta forma, correlacionando a intensidade emitida (**Equação 3**) com a concentração da amostra fluorescente, pode-se usar a equação da Lei de Beer (**Equação 4**), substituindo a equação 4 na equação 3 obtém-se a **Equação 5**, expandindo-se o termo exponencial da resultante, e admitindo-se que a absorbância é menor que 0,05 obtém-se a **Equação 6** simplificada. Quando a potência incidente for constante; tem-se uma relação direta entre a intensidade da radiação fluorescente com a concentração da amostra, representada pela **Equação 7**

$$\frac{P_0}{P} = 10^{-\epsilon bc} \quad (4)$$

$$F = K'P_0(1 - 10^{-\epsilon bc}) \quad (5)$$

$$F = 2,3K'\epsilon bcP_0 \quad (6)$$

$$F = K'c \quad (7)$$

**onde:**  $\epsilon$ = absortividade molar;  $b$ =caminho óptico;  $c$ = concentração da amostra;  $\epsilon bc$ = absorbância.

Desta forma, um gráfico da intensidade fluorescente pela concentração das espécies emissoras será linear em baixas concentrações; nos casos em que a absorbância é superior a 0,100 essa relação deixa de ser linear; e os efeitos de filtro interno são favorecidos [1].

O controle da absorbância é feito com relação ao comprimento de onda máximo de excitação fotoluminescente, que será usado para a obtenção do espectro de emissão. Para que os efeitos de filtro interno sejam minimizados, é ainda recomendado a utilização da mesma cubeta para as medidas de ambas as amostras (espectros de absorção (UV-VIS) e de emissão), bem como valores de absorbância mais próximos possíveis [18].

A escolha do padrão quântico é de extrema importância para que erros nos cálculos de rendimento quântico sejam atenuados, portanto, o padrão deve ser puro e de fácil manipulação (por exemplo, não ser higroscópico) [18], bem como, ser estável em solução, ter espectros de excitação e emissão fluorescente na mesma região da amostra de interesse e sem apresentar sobreposições [15]. Portanto, o melhor padrão a ser utilizado, será aquele que atende ao maior número das exigências acima descritas.

#### 1.4.3 Equipamento

Um dos equipamentos utilizados para a medida de fluorescência é o espectrofluorímetro, onde, usualmente, a fonte de radiação é uma lâmpada de xenônio, devido à sua alta intensidade em uma extensa faixa do espectro eletromagnético (~250-800 nm). O instrumento é equipado com dois monocromadores para a seleção dos comprimentos de onda de excitação e de emissão fluorescente. A fluorescência é detectada com “*tubos fotomultiplicadores*” (PMT) e quantificada com dispositivos eletrônicos apropriados [4]. O detector, geralmente, fica a 90° da radiação incidente, para minimizar os erros devido aos efeitos de filtro interno, espalhamento pelo solvente e reflexão nas faces da célula, bem como, para evitar a observação da fonte pelo detector [1]. A cubeta usada nas medidas de fluorescência geralmente é

retangular (embora existam cubetas cilíndricas), com as 4 faces transparentes, composta de quartzo e com caminho óptico de 1 cm.

#### 1.4.4 Espectros de excitação e emissão fluorescente

Um espectro de excitação apresenta a variação da intensidade de fluorescência em função dos comprimentos de onda de excitação. O espectro de excitação é obtido mantendo-se fixo um comprimento de onda no monocromador do espectrofluorímetro, em geral, igual ao comprimento de onda máximo de emissão fluorescente. [3]. Os espectros de excitação fluorescente e de absorção (*UV-VIS*) podem ser iguais se a absorção povoar o nível excitado de menor energia e se a energia relativa entre os estados fundamental e excitado não sofrerem alterações.

De maneira análoga, os espectros de emissão são obtidos mantendo-se fixo o comprimento de onda de máxima excitação no monocromador e observando qual comprimento de onda mostra a maior intensidade de emissão fluorescente [3].

#### 1.4.5 Supressão fluorescente

A diminuição da intensidade fluorescente é chamada “*supressão fluorescente*” [3-4]. Em geral, a supressão pode ocorrer através do contato com outras moléculas em solução, chamadas “*supressoras*” [4]. Basicamente existem dois tipos de supressão: estática e dinâmica. A supressão estática ocorre em duas situações: a existência de uma esfera de supressão efetiva e/ou a formação de um complexo não-fluorescente no estado fundamental [3]. A supressão dinâmica envolve os processos colisionais entre o analito e o agente supressor. Ainda podem existir casos em que a supressão estática e dinâmica ocorre simultaneamente no sistema [3].

Supressão dinâmica ou colisional ocorre quando a molécula fluorescente no estado excitado colide com o agente supressor e relaxa até o estado fundamental sem emissão de fóton e sem alteração química das moléculas envolvidas. Ela é descrita pela equação de Stern-Volmer representada abaixo [3-4]

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_{SV} [Q] \quad (8)$$

**onde:**  $F_0$  = intensidade fluorescente na ausência do agente supressor;  $F$  = intensidade fluorescente na presença do agente supressor;  $k_q$  = constante bimolecular de



supressão (representa a eficiência de supressão);  $\tau_0$  = tempo de vida no estado excitado na ausência do agente supressor;  $[Q]$  = concentração do agente supressor;  $K_{SV}$  = constante de Stern-Volmer.

Supressão estática pode ser observada quando em um meio viscoso ou devido a uma matriz rígida, a molécula fluorescente no estado excitado e o agente supressor estão muito próximos e não podem mudar suas posições em relação um ao outro. Perrin propôs um modelo que explica que a supressão será completa se o agente supressor se encontrar dentro de uma esfera de supressão efetiva, também chamada de esfera ativa ou esfera supressora, de volume  $V_q$  em torno da molécula fluorescente. Se o agente supressor estiver fora desta esfera ativa, a supressão não será observada; portanto, quanto maior a concentração do agente supressor, maior a probabilidade de supressão do sistema [3]; levando à **Equação 9**

$$\frac{F_0}{F} = \exp(V_q N_a [Q]) \quad (9)$$

**onde:**  $V_q$  = volume expresso em L;  $N_a$  = número de Avogadro.

Diferente da equação de Stern-Volmer para supressão dinâmica, a razão entre as intensidades fluorescentes não é linear, e apresenta curvatura para cima em concentrações mais altas do agente supressor. Em concentrações baixas,  $\exp(V_q N_a [Q]) \approx 1 + (V_q N_a [Q])$ , de modo que a dependência da concentração é quase linear. Se o produto  $V_q N_a$  estiver em uma faixa de  $1 - 3 \text{ L mol}^{-1}$ , o raio da esfera ativa é cerca de  $10 \text{ \AA}$  [3].

A supressão estática também é observada através da formação de um complexo não-fluorescente entre a molécula fluorescente e o agente supressor no estado fundamental. Logo, quando o complexo absorve energia, ao retornar ao estado fundamental, o faz sem emissão de fóton; de maneira análoga à equação de Stern-Volmer, para os processos de supressão dinâmica, este caso de supressão estática está associado à seguinte equação

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_S [Q] \quad (10)$$

**onde:**  $K_S$  = constante de estabilidade do complexo.

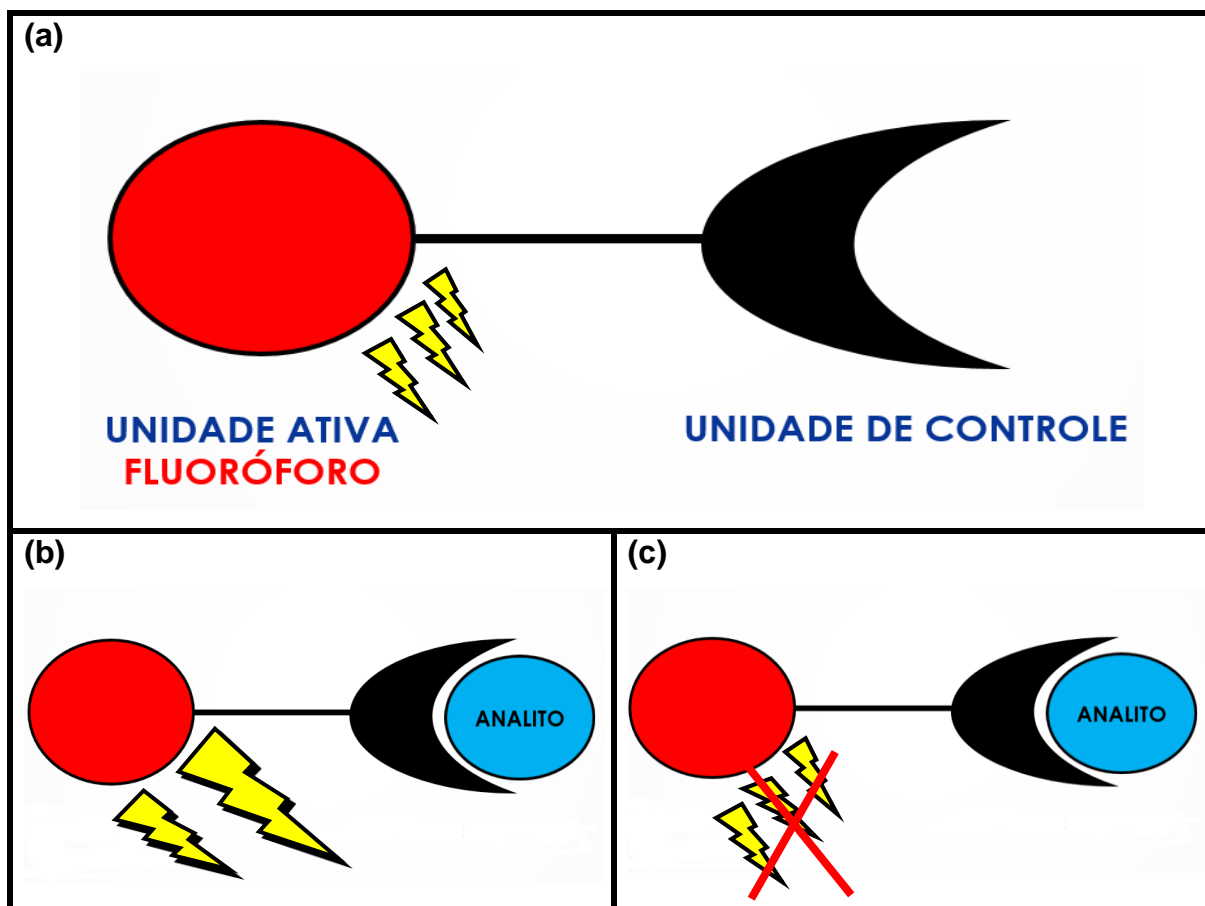
A dependência da razão entre as intensidades fluorescentes com a concentração do agente supressor é linear; e idêntica à observada pela supressão

dinâmica, porém, nos processos de supressão estática a constante de supressão é a constante de estabilidade do complexo formado.

Uma das formas de distinguir os processos de supressão dinâmica e estática é observando os espectros de excitação; pois como os processos dinâmicos afetam a molécula fluorescente no estado excitado. Assim, os espectros de excitação não sofrem alterações quando da interação com o supressor. Apenas os espectros de emissão são afetados. Diferentemente, os processos estáticos afetam a molécula fluorescente no estado fundamental (formação de complexos não-fluorescentes) e, portanto, alteram o espectro de excitação da molécula de interesse. A variação na temperatura do meio também é um fator que pode ser usado para distinguir ambos os processos, pois com o aumento da temperatura o coeficiente de difusão aumenta e espera-se que as constantes de supressão bimoleculares também aumentem, assim a constante de supressão nos processos dinâmicos aumentam, e observa-se maior supressão fluorescente. Em contrapartida, com o aumento da temperatura, espera-se que a constante de estabilidade do complexo diminua, observando menor supressão por processos de supressão estática [20].

### 1.5 Sensores fluorescentes: unidade ativa e unidade de controle

Fluoróforos são grupos funcionais e/ou unidades fluorescentes que conferem à molécula a qual estão incorporados tais propriedades quando submetidas à radiação eletromagnética [21]. Segundo Fabbrizzi e colaboradores [22], sensores fluorescentes são constituídos por dois componentes: uma unidade fluorescente ativa e uma unidade de controle. A unidade ativa do sensor contém o grupo fluoróforo que deve possuir propriedade fluorescente detectável. A unidade de controle interage com analitos, por exemplo, cátions, ânions, moléculas neutras ou gases [3] (**Esquema 5**). O sensor luminescente apresenta variação em suas propriedades como o aumento ou diminuição (supressão) da intensidade fluorescente, e desta forma, pode ser usado para a detecção seletiva de algumas espécies químicas.

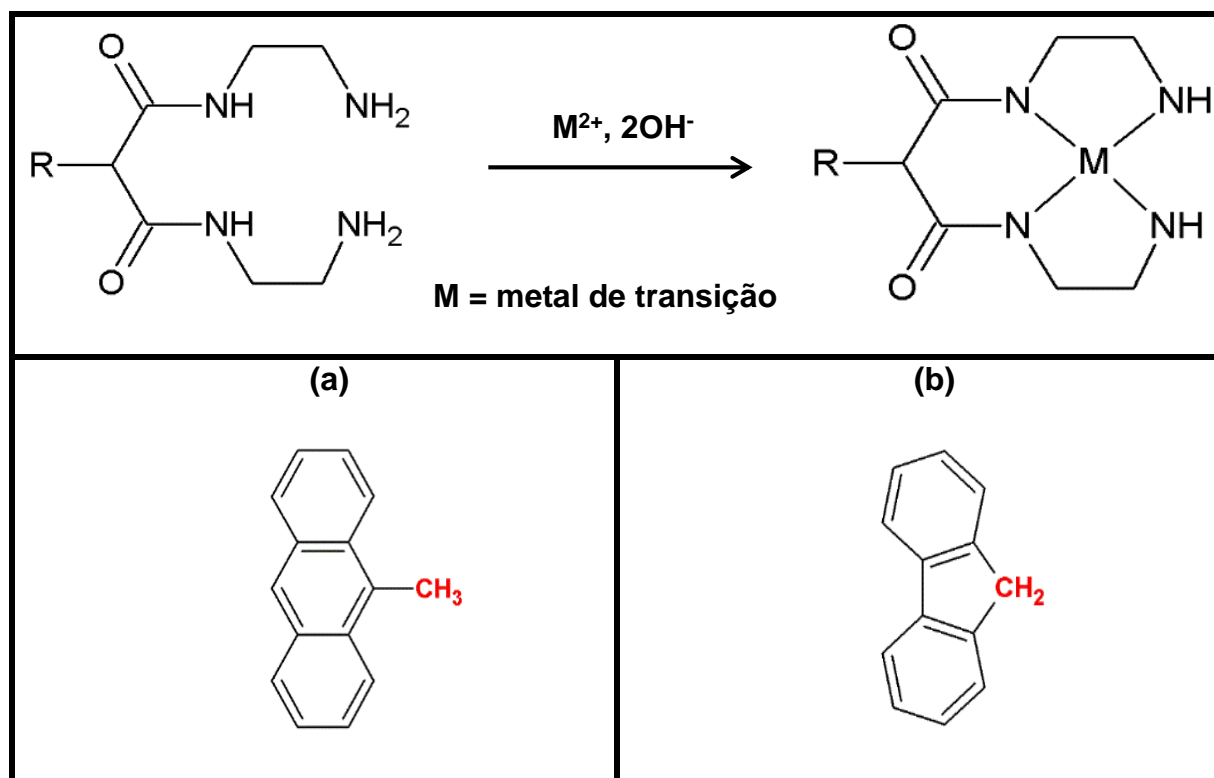


**Esquema 5.** Ilustração dos componentes de um sensor químico fluorescente, e as formas de detecção baseada na interação unidade de controle-analito. **(a)** aumento da intensidade fluorescente. **(b)** diminuição (supressão) da intensidade fluorescente.

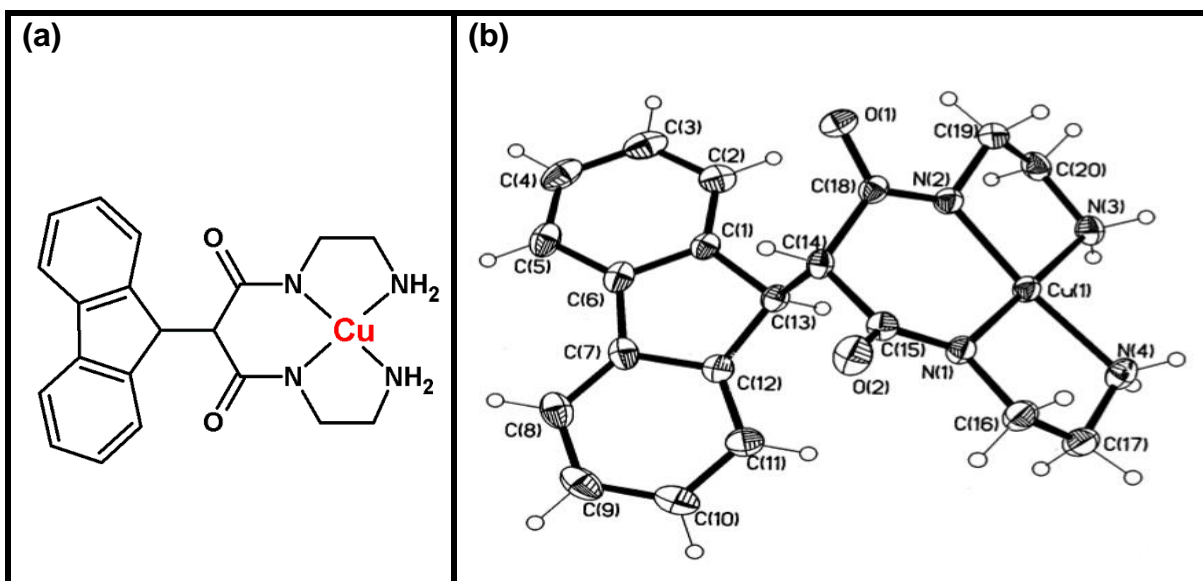
Após a introdução do conceito da supramolecularidade e os trabalhos de Lehn [23], Pederson e Cram [24]; a criação de moléculas capazes do reconhecimento molecular ganhou grande impulso e vários trabalhos foram descritos com ligantes multidentados lineares, tripodais e macrocíclicos. Sob o ponto de vista da química supramolecular, a interação da unidade de controle de um sensor fluorescente com o analito, e sua interferência nas propriedades de emissão de luz do fluoróforo pode ser usada quantitativamente e/ou qualitativamente na estimativa da afinidade sensor-analito.

Nesse sentido, ligantes diamidodiaminos acíclicos (**Esquema 6**) foram utilizados com sucesso como unidades de controle de sensores fluorescentes [25-32], contendo os fluoróforos: metil-antraceno [33-34] e fluoreno (**Esquema 6 (a) e (b)**) e

**Figura 4);** mostrando-se eficientes e seletivos para a detecção de alguns íons metálicos [35-39].



**Esquema 6:** Complexos fluorescentes com a função química diamidodiamina; onde o grupamento “**R**” corresponde ao fluoróforo metil-antraceno **(a)** ou fluoreno **(b)**. O átomo de carbono indicado em vermelho, em ambos os casos, representa o átomo passível de condensação com unidades de controle.



**Figura 4.** Representação de **(a)** estrutura molecular e **(b)** cristalina de um complexo de cobre(II) com um ligante diamidodiamino acíclico contendo o fluoróforo fluoreno [35].

Nos últimos tempos, os métodos baseados na fluorimetria, ou espectroscopia de fluorescência, tem ganhado mais atenção de pesquisadores por serem mais baratos e não-destrutivos [40]. Desta forma, o desenvolvimento de sensores fluorescentes seletivos a íons metálicos vem crescendo consideravelmente no meio científico [32,40-56].

Singh e colaboradores [57], por exemplo, trabalharam com um derivado de cumarina, um ligante conhecido por suas propriedades fluorescentes, para a detecção seletiva de íons  $\text{Al}^{3+}$  frente a diversos cátions como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ag}^+$ , em solução de *DMF*, sinalizada pela intensificação da fluorescência (aproximadamente 100 vezes maior) na presença de íons  $\text{Al}^{3+}$ , com um limite de detecção (*LOD*) de  $6,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Por outro lado, Kursunlu e colaboradores [58] desenvolveram um sensor seletivo para íons  $\text{Cu}^{2+}$  frente a cátions como  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ; em uma mistura de *MeOH/H<sub>2</sub>O* (9:1); sinalizada pela supressão (diminuição) completa da intensidade fluorescente do sistema. Estudos mostraram que o sensor apresentou um limite de detecção (*LOD*) de aproximadamente  $3,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  para íons cobre(II). Ambos os sistemas obtiveram *LOD* considerado baixo para sistemas análogos, se mostrando

sensores fluorescentes seletivos e com alta sensibilidade na detecção de íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente.

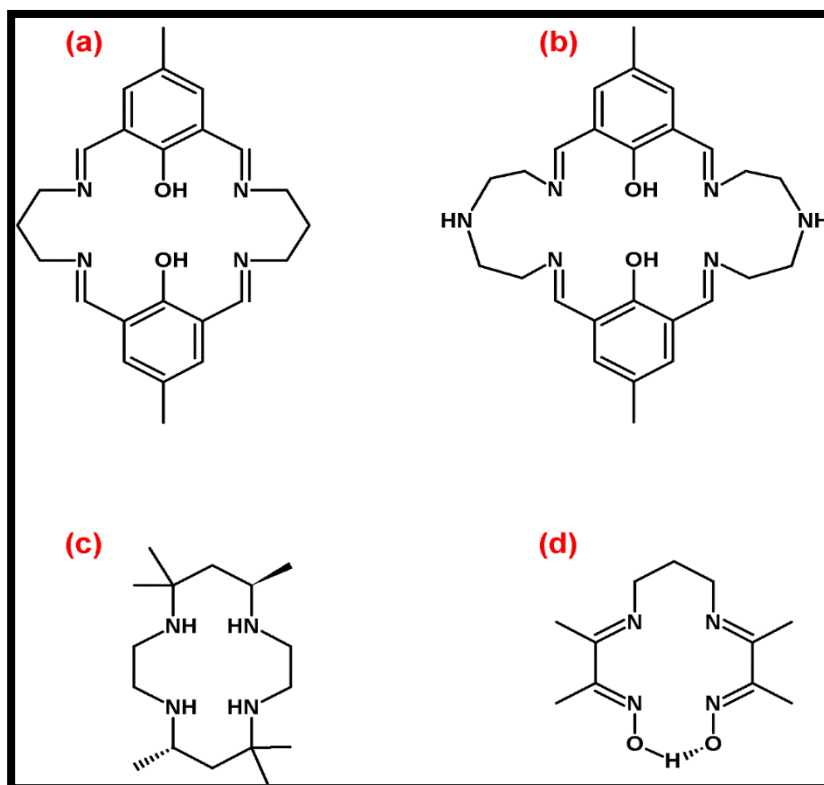
A literatura apresenta muitos outros exemplos de sensores fluorescentes eficientes, com baixo limite de detecção, e seletivos para íons metálicos. Com base no que foi exposto, neste trabalho apresentamos os esforços para a preparar e caracterizar novos ligantes fluorescentes como mostrado no **Esquema 7**, bem como investigar sua afinidade relativa por íons metálicos.

### 1.6 Obtenção dos novos ligantes fotoluminescentes: Bases de Schiff

Nosso grupo de pesquisa vem trabalhando há alguns anos com ligantes obtidos através de reações de “*Bases de Schiff*”, também conhecidos como azometinas. A síntese de bases de Schiff consiste na condensação de um composto carbonílico (podendo ser aldeído ou cetona) com uma amina primária [59-60]. Uma das vantagens na obtenção desses compostos é o fato de que podem conter diferentes átomos doadores (como oxigênio, fósforo, enxofre), permitindo o acesso a uma química de coordenação rica e variada. A preparação dos ligantes pode ser realizada através da síntese “*template*” na presença de íons metálicos direcionadores como  $\text{Mg(II)}$  e seguida de reações de “*transmetalização*”, com a substituição do metal de maneira relativamente simples. [60].

Um dos produtos mais conhecidos da literatura, obtidos através da condensação de Schiff, e de importância reconhecida na química de coordenação, é o ligante *N,N'*-etilenobis(salicilimina), popularmente chamado de “*salen*”. A descoberta de seu complexo de cobalto(II), e sua característica de ligar-se reversivelmente a moléculas de oxigênio, tornaram esse ligante popular; e a partir disso, muitos outros estudos foram realizados com seus derivados.

A **Figura 5** ilustra alguns ligantes que foram obtidos e estudados pelo grupo, como o ligante *tetraiminodifenólico-25,26-dihidroxi-11,23-dimetil-3,7,15,19-tetraiminotriciclo-[19,3,1,1] hexacosa,1(25),2-7,9(26),10,12,14,19,21,23-decaeno*, abreviado como “*tidf*” (**Figura 5-a**) [61], abreviado como “*tidadf*” (**Figura 5-b**) [62], *meso-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano*, abreviado como “*meso*” (**Figura 5-c**) [63] e *3,3'-(trimetilenodinitrilo)bis(2-butanonaminoxima)*, abreviado como “*dohpn*” (**Figura 5-d**) [64].

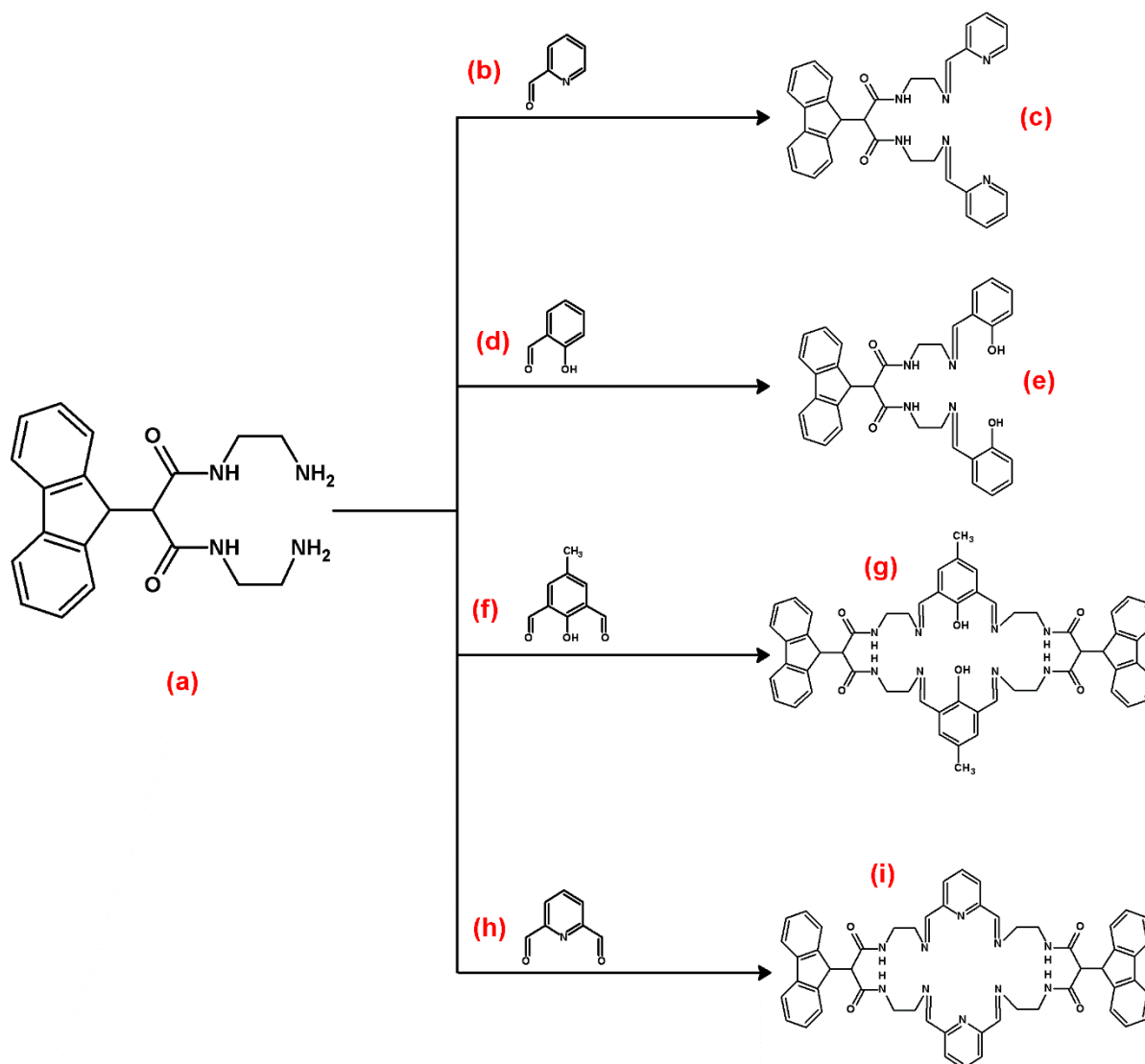


**Figura 5.** Ligantes estudados pelo grupo obtidos a partir de condensações de Schiff. (a) *'tidf'*; (b) *'tidadf'*; (c) *'meso'*; (d) *'dohpn'*.

Além das vantagens já descritas acima desses compostos, as Bases de Schiff permitem a obtenção de ligantes macrocíclicos com cavidades que podem ser exploradas no âmbito do conceito da supramolecularidade, desenvolvendo sensores específicos através da coordenação.

Aliando então, nossa experiência com síntese de azometinas, e os estudos com ligantes diamidodiamino contendo o fluoróforo fluoreno (**Esquema 6-b**) (que agregam propriedades fotoluminescentes ao ligante, conforme foi discutido); nossos esforços foram centrados na condensação de Schiff utilizando diferentes aldeídos mono- e di-substituídos, onde foram obtidos ligantes acíclicos e macrocíclicos denominados: diamidodiiminodipiridina (*DPy*), diamidodiiminodifenol (*DOH*), tetraamidotetraiminodifenol (*TOH*) e tetraamidotetraiminodipiridina (*TPy*), conforme ilustra o **Esquema 7**. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo central explorar a química de coordenação desses ligantes, bem como suas propriedades

fotoluminescentes e sua aplicação como possíveis sensores fluorescentes para íons metálicos.



**Esquema 7.** Obtenção de ligantes fotoluminescente a partir de condensações de Schiff. **(a)** ligante precursor 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione, abreviado como “FTD”; **(b)** 2-formilpiridina, abreviado como “FPy”; **(c)** ligante diamidodiiminodipiridina, abreviado como “DPy”; **(d)** salicilaldeído; **(e)** ligante diamidodiiminodifenol, abreviado como “DOH”; **(f)** 2,6-diformil-4-metilfenol, abreviado como “DFMF”; **(g)** ligante tetraamidotetraiminodifenol, abreviado como “TOH”; **(h)** 2,6-diformilpiridina, abreviado como “DFPy”; **(i)** ligante tetraamidotetraiminodipiridina, abreviado como “TPy”.

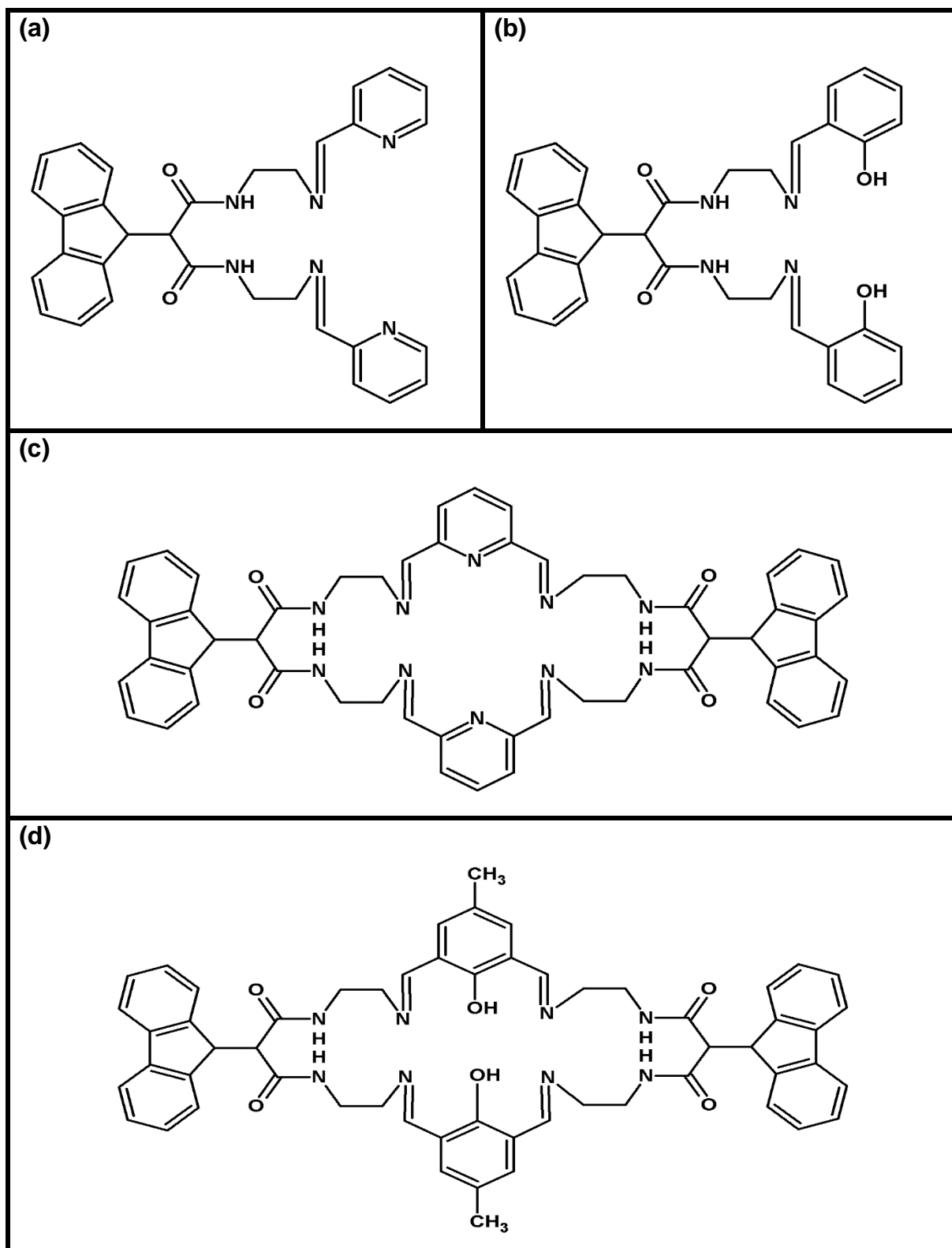


## 2. Objetivos

Preparar e caracterizar ligantes e complexos metálicos com propriedades luminescentes. Investigar o modo de coordenação dos ligantes polifuncionais. Investigar a possível aplicação na detecção seletiva de íons de metais de transição.

### 2.1 Objetivos Específicos

1. Sintetizar ligantes acíclicos e macrocíclicos contendo o grupo luminescente fluoreno como mostrado na **Figura 6**.
2. Preparar complexos metálicos com íons de metais da primeira série de transição, em particular Cu(II).
3. Caracterizar os produtos por análise elementar, espectrometria de massas e por técnicas espectroscópicas (fluorescência, ultravioleta-visível, infravermelho, ressonância paramagnética eletrônica, ressonância magnética nuclear).
4. Sempre que possível, determinar as estruturas dos produtos por difratometria de raios X de monocristal (*DRX* de monocristal).
5. Estudar seus potenciais para a detecção seletiva de íons metálicos.



**Figura 6.** (a) ligante *diamidodiiminodipiridina* (DPy); (b) ligante *diamidodiiminodifenol* (DOH); (c) ligante macrocíclico *tetraamidotetraiminodipiridina* (TPY) e (d) ligante macrocíclico *tetraamidotetraiminodifenol* (TOH).

### 3. Parte Experimental

#### 3.1 Reagentes e Solventes

1,4-dioxano (Aldrich)	Cloreto de potássio (Merck)
2,2-dimetilpropano (Aldrich)	Cloreto de sódio (Vetec)
2-formilpiridina (Aldrich)	Cloreto de zinco (Vetec)
9-Bromofluoreno (Aldrich)	Clorofórmio (Synth)
Acetonitrila (Vetec)	Diclorometano (Sigma-aldrich)
Ácido 2,6-dicarboxipiridina (Aldrich)	Dietil éter (Ecibra)
Ácido Clorídrico (FMaia)	Dietil malonato (Aldrich)
Ácido Trifluoroacético (Sigma-aldrich)	Dióxido de selênio (Aldrich)
Álcool Etílico (Química Moderna)	Etilenodiamina (Vetec)
Álcool Metílico (Biotec)	Hexametilenotetramina (Nuclear)
Benzofenona (Sigma-aldrich)	Hidreto de cálcio (Aldrich)
Borohidreto de sódio (Vetec)	Hidróxido de sódio (Biotec)
Brometo de Potássio (Vetec)	<i>N,N</i> -Dimetilformamida (Synth)
Carbonato de sódio anidro (Synth)	Nitrato de magnésio hexahidratado (Vetec)
Celite (Synth)	<i>p</i> -cresol (Vetec)
Cloreto de cálcio anidro (Cinética Química)	Perclorato de cobre (II) hexahidratado (Aldrich)
Cloreto de cálcio anidro (Vetec)	Salicilaldeído (Aldrich)
Cloreto de chumbo (Reagen)	Sódio metálico (Aldrich)
Cloreto de cobre dihidratado (Vetec)	Sulfato de cobre (II) anidro (Nuclear)
Cloreto de ferro (Sigma-aldrich)	Sulfato de níquel hexahidratado (Vetec)
Cloreto de manganês (Vetec)	Sulfato de sódio anidro (Êxodo Científica)
Cloreto de níquel hexahidratado (Synth)	Sulfato de vanadila (Aldrich)
Cloreto de paládio (Vetec)	Tetrahidrofurano (Synth)
	Trietilamina (Vetec)

### 3.2 Tratamento de Solventes e Reagentes

Etilenodiamina (*en*), 2-formil-piridina (*FPy*), salicilaldeído (*SA*) e álcool metílico (*MeOH*) foram destilados antes de serem usados nas sínteses.

O tratamento dos solventes foi baseado nos métodos descritos por Armarego e Perrin [65] sobre purificação de compostos químicos, com algumas adaptações.

*N,N*-dimetilformamida (*DMF*) foi deixada por 24 horas em refluxo à 60°C, sobre hidreto de cálcio ( $\text{CaH}_2$ ), e depois destilada na presença do mesmo. Em seguida o solvente foi coletado e armazenado em frasco âmbar sobre peneira molecular 4Å ativada.

1,4-dioxano foi tratado em 3 etapas: na primeira etapa foi adicionado sulfato ferroso ao solvente, deixado por 3 dias, tomando-se o cuidado de agitar a garrafa todos os dias. Na segunda etapa, após os 3 dias iniciais, filtrou-se o sulfato ferroso da solução, e adicionou-se hidróxido de sódio (*NaOH*), deixando por 7 dias, novamente tomando-se o cuidado de agitar a garrafa todos os dias. Na terceira etapa o solvente foi mantido sob fios de sódio na presença de benzofenona (indicador da ausência de água) até a coloração da solução se tornar azul (característica da benzofenona). Em seguida, a solução foi destilada [65].

### 3.3 Condições de Atmosfera Inerte

As sínteses de 2,6-diformil-4-metilfenol (*DFMF*) foram realizadas em atmosfera de argônio (grau industrial, White Martins) e vácuo de  $10^{-4}$  Torr.

### 3.4 Análise Instrumental

#### 3.4.1 Análise Elementar

As análises elementares foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (*USP*) ou do Centro de Estudos do Mar da *UFPR*, em um equipamento Perkin-Elmer, modelo *CHN 2400*.

### 3.4.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região Ultravioleta-Visível (*UV-VIS*)

Para a obtenção dos espectros eletrônicos *UV-VIS* em solução (*DMSO*) foi utilizado um espectrofotômetro *HP 8452A – Diode Array*, ou *Varian Cary – UTFPR* (Sede Curitiba). As medidas em estado sólido foram realizadas em um espectrômetro de fibra óptica *FieldSpec 3* da *Analytica Spectral Devices Inc.*, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

### 3.4.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e de Carbono ( $^1\text{H}$ -RMN e $^{13}\text{C}$ -RMN)

As análises de  $^1\text{H}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN foram realizadas no Laboratório de RMN do Setor de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Paraná, Departamento de Bioquímica, em um espectrômetro *Bruker 400 MHz Avance HD*, em *DMSO-d6* e com *Tetrametilsilano (TMS)* como referência interna.

### 3.4.4 Espectroscopia Paramagnética Eletrônica (*EPR*)

As análises de *EPR* dos complexos foram realizadas em um espectrômetro *Bruker Elexsys E500* em banda X (frequência de microondas de 9 GHz). Para as medidas em baixa temperatura utilizou-se um frasco “*dewar*” de quartzo, preenchido com nitrogênio líquido. As simulações dos espectros foram realizadas utilizando-se o pacote de software “*EasySpin*”, baseado na plataforma “*Matlab*”.

### 3.4.5 Espectroscopia de Fluorescência

As análises de excitação/emissão fluorescente e para a determinação de rendimento quântico foram realizadas em um espectrofluorímetro *Varian Cary Eclipse – UTFPR* (Sede Curitiba) ou em um *Shimadzu modelo RF5301-PC*, do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa – *UFPR*.

A abertura de fenda (o “*slit*”, usado nas análises de fluorescência, de entrada e de saída) foi fixada em 2,5 nm para ambas as fendas (para as medidas realizadas no equipamento da *UTFPR*) e em 1,5 nm para ambas as fendas (para as medidas realizadas no equipamento da *UFPR*), a potência do detector em 800 volts (alta), velocidade de varredura em 600 nm min<sup>-1</sup> (média) e *DMSO* como solvente. Antes das

medidas, as soluções foram desoxigenadas com gás nitrogênio, pois o oxigênio molecular é altamente solúvel em solventes orgânicos [4] e um supressor colisional eficiente.

Medidas para estimar o tempo de vida no estado excitado, foram realizados excitando os compostos em 390 nm usando um laser de 120 fs, com repetição de 1 kHz, onde o decaimento em função do tempo foi obtido com um detector de silício com resposta temporal mínima de 0,7 ns; sendo o tempo obtido através da deconvolução da resposta do detector e do sinal da fluorescência.

#### **3.4.6 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Para a obtenção dos espectros *FTIR* foi utilizado o espectrômetro Bio-Rad Excalibur Series, modelo *FTS3500GX*, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando brometo de potássio (*KBr*) como meio dispersante.

#### **3.4.7 Espectrometria de Massas (EM)**

As medidas de espectrometria de massas foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em um equipamento MicroTof Bruker Daltonics, de fonte *ESI* (ionization eletrospray), com analisador *TOF* (Time of Fligth) de alta resolução (10000 FWHM), de infusão direta.

#### **3.4.8 Difratometria de Raios X de monocristal**

Os dados de difração de raios X de monocristal deste trabalho, foram obtidos em um difratômetro detector de área Bruker APEX II CCD, da Universidade Federal de Santa Maria, utilizando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) a 296 K.

### **3.5 Sínteses**

#### **3.5.1 Precursores**

##### **3.5.1.1 Síntese de 2,6-diformil-4-metilfenol (DFMF) - ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ )**

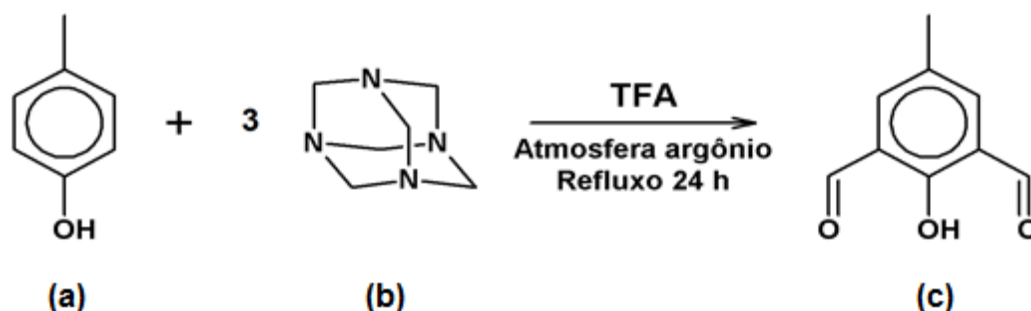
Esta síntese foi realizada de acordo com o método descrito por L. F. Lindoy e colaboradores [66]. Em um balão de fundo redondo transferiu-se 4,0 mL (38,1 mmol) de *p*-cresol e 50 mL de ácido trifluoroacético. Após resfriamento em banho de gelo,

adicionou-se 16,0 g (114 mmol) de hexametilenotetramina (*HMTA*), sob fluxo de argônio. A solução amarela resultante foi deixada sob agitação em banho de silicone a 120°C, por 24 horas. Após atingir a temperatura ambiente transferiu-se a solução para um béquer onde foram adicionados 300 mL de solução aquosa de ácido clorídrico (*HCl*) (4 mol L<sup>-1</sup>), e deixado sob agitação por 10 minutos.

Em seguida, a solução foi transferida para um funil de separação e extraída com quatro porções de 200 mL de diclorometano (*DCM*). A fase orgânica (amarela esverdeada) foi reservada e extraída com duas porções de 200 mL de solução aquosa de *HCl* 4 mol L<sup>-1</sup> e 3 porções de 200 mL de solução saturada de cloreto de sódio (*NaCl*).

A fase orgânica final, de coloração amarela foi deixada sob agitação com 20 g de sulfato de sódio anidro (*Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*) por 2 horas. Após filtração e redução do volume do filtrado obteve-se um sólido amarelo, que foi lavado com hexano e seco sob vácuo.

**Rendimento:** 4,79 g (77 %), calculado pela fórmula molecular *C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>*, 164,16 g mol<sup>-1</sup>. **Análise elementar:** C% 64,13 (65,85); H% 4,82 (4,91); N% 0,05 (0,00).



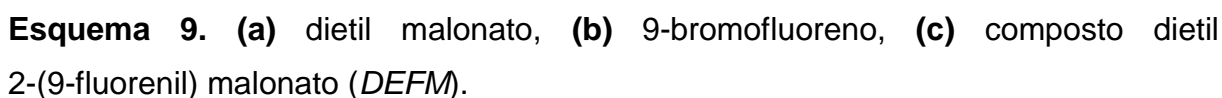
**Esquema 8.** (a) *p*-cresol; (b) hexametilenotetramina (*HMTA*); (c) 2,6-diformil-4-metilfenol (*DFMF*)

#### 3.5.1.2 Síntese de dietil 2-(9-fluorenil) malonato (*DEFM*) - (*C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>*)

Esta síntese foi realizada de acordo com o método descrito por Qin-Hui Luo e colaboradores [35]. Em uma solução de dietil malonato (6,4 g; 0,04 mol) em *N,N*-dimetilformamida anidro (*DMF*) (10 mL) foi adicionado carbonato de sódio anidro

A mistura resultante foi deixada sob refluxo com banho de silicone a 75°C, por 24 horas, e após este período, em temperatura ambiente, despejado em 500 mL de água gelada. A suspensão formada foi extraída com três porções de 50 mL de diel éter ( $Et_2O$ ).

A fase orgânica foi seca sobre sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e o solvente foi removido por rotoevaporação para a obtenção de um produto sólido laranja. Em seguida, foi recristalizado em etanol, filtrado, lavado em etanol gelado e seco sob vácuo. **Rendimento:** 7,52 g (58 %), calculado pela fórmula molecular  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , 324,37 g mol<sup>-1</sup>. **Análise elementar:** C% 74,79 (74,06); H% 6,00 (6,21); N% 0,05 (0,00).

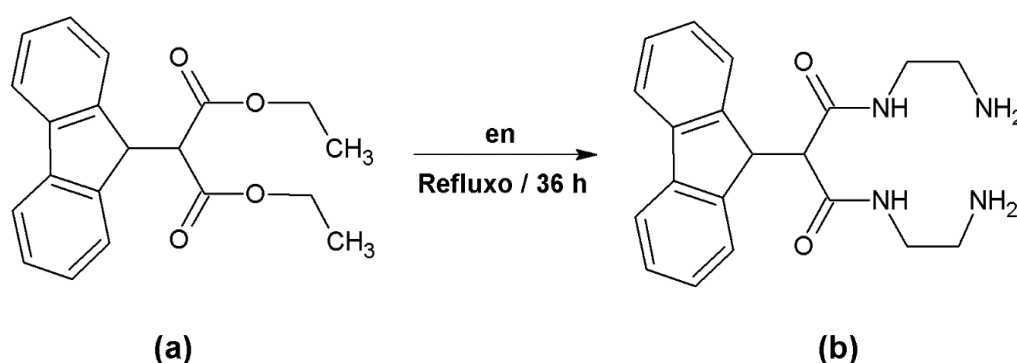


Esta síntese foi realizada de acordo com o método descrito por Qin-Hui Luo e colaboradores [35]. Uma solução de dietil 2-(9-fluorenil) malonato (*DEFM*) (6,28 g; 0,02 mol) e etilenodiamina (*en*) recém destilada (30 mL) foi deixada sob refluxo a 35°C durante 36 horas, isolando-se o sistema com papel alumínio. Após removeu-se o



excesso do mesmo por rotoevaporação, obtendo-se um produto amarelo de aspecto oleoso.

O composto obtido foi então suspenso em água destilada gelada, para remover etilenodiamina ainda presente, em seguida lavado com dietil éter ( $Et_2O$ ), e seco sob vácuo, para obter-se um sólido em pó amarelo intenso. Esse procedimento de lavagem em água gelada, descrito acima, foi realizado após observar que o sólido amarelo ainda exalava odores da diamina e sua forma oleosa impossibilitava a coleta e armazenagem correta do composto. **Rendimento:** 5,61 g (78%), calculado pela fórmula molecular  $C_{20,5}H_{26}N_{4,5}O_2$ , 385,47 g mol<sup>-1</sup>. **Análise elementar:** C% 61,50 (61,85); H% 7,32 (7,27); N% 14,82 (14,42).

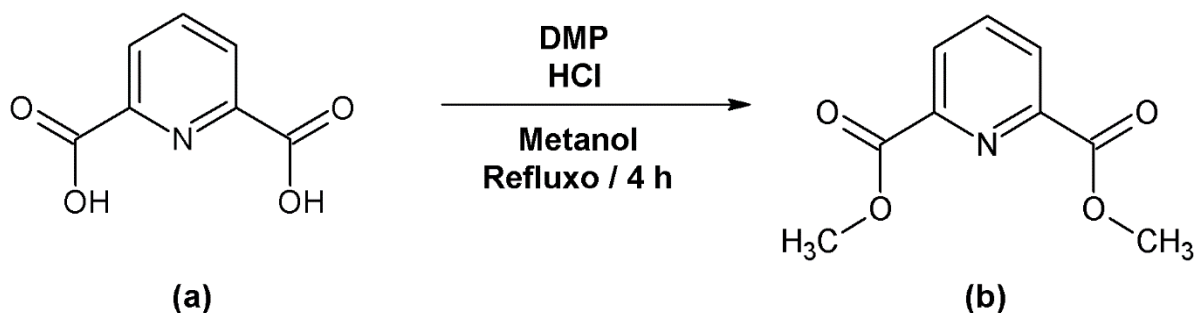


**Esquema 10.** (a) dietil 2-(9-fluorenil) malonato (*DEFM*), (b) composto 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione (*FTD*).

#### 3.5.1.4 Síntese de dimetil-2,6-dicarboxipiridina (*Diéster*) - ( $C_9H_9NO_4$ )

Com base no método descrito por Chênevert e Dickman [67], em um balão de fundo redondo preparou-se uma suspensão de 10 g (59,84 mmol) de ácido 2,6-dicarboxipiridina em 200 mL de metanol tratado, em seguida adicionou-se 20 mL (0,163 mol) de 2,2-dimetilpropano (*DMP*) à suspensão. Para a completa dissolução da mesma, adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico (*HCl*) concentrado. A mistura foi refluxada por 4 horas, protegida por um tubo de cloreto de cálcio anidro ( $CaCl_2$ ) e, em seguida, foi deixada no congelador por uma noite.

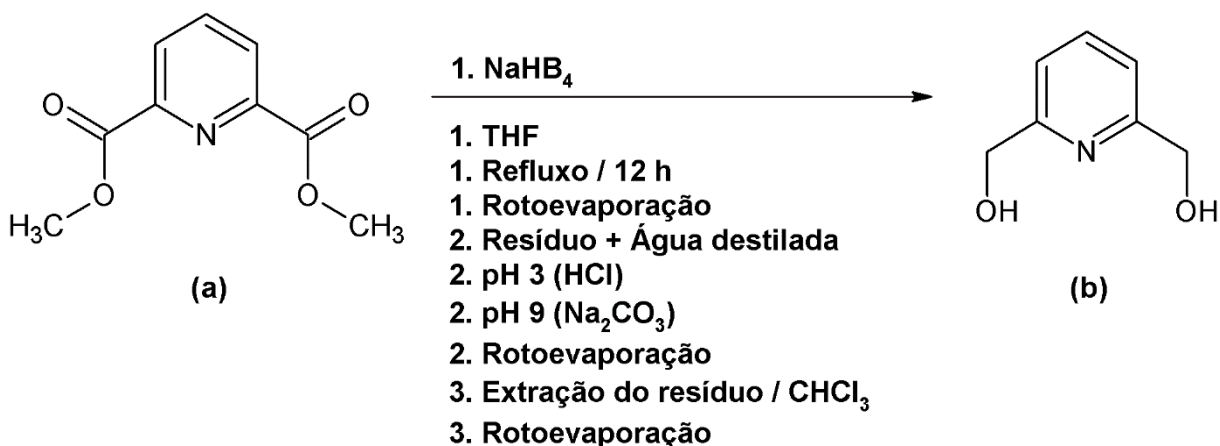
Após este período, observou-se uma grande quantidade de precipitado cristalino no balão, que foi então filtrado, lavado com dietil éter ( $Et_2O$ ) e seco sob vácuo. **Rendimento:** 11,65 g (93,96 %), calculado pela fórmula molecular  $C_9H_9NO_4$ , 195,17 g mol<sup>-1</sup>. **Análise elementar:** C% 55,03 (55,39); H% 4,73 (4,65); N% 7,16 (7,18).



**Esquema 11.** (a) ácido 2,6-dicarboxipiridina; (b) dimetil-2,6-dicarboxipiridina (*Diéster*)

#### 3.5.1.5 Síntese de 2,6-dihidroximetilpiridina (*Diálcool*) - ( $C_7H_9NO_2$ )

Esta síntese foi realizada com base no método descrito por Tang e colaboradores [68]. Em um balão misturou-se 5 g (25,6 mmol) de dimetil-2,6-dicarboxipiridina (*Diéster*) em 50 mL de tetraidrofurano (*THF*), em seguida, adicionou-se lentamente à mistura 4,21 g (110,5 mmol) de boroidreto de sódio ( $NaBH_4$ ), com o auxílio de um banho de gelo para contenção do calor; formando uma suspensão laranja que foi deixada sob agitação em temperatura ambiente por 12 horas. Após, a suspensão, agora branca, foi filtrada e o solvente rotoevaporado para a obtenção de um resíduo branco, que foi dissolvido em 30 mL de água destilada. Em seguida, ajustou-se o pH da solução para 3, com uma solução 2 mol L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico ( $HCl$ ), e depois ajustou-se novamente para pH 9, com uma solução saturada de carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ). Após a remoção do solvente por rotoevaporação, o sólido obtido foi extraído em 300 mL de clorofórmio ( $CHCl_3$ ). O solvente foi removido novamente por rotoevaporação e então obtido um sólido branco, que foi lavado com dietil éter ( $Et_2O$ ) e seco sob vácuo. **Rendimento:** 2,27 g (62,31 %), calculado pela fórmula molecular  $C_7H_9NO_2$ , 139,15 g mol<sup>-1</sup>. **Análise elementar:** C% 60,00 (60,42); H% 6,75 (6,52); N% 9,72 (10,07).

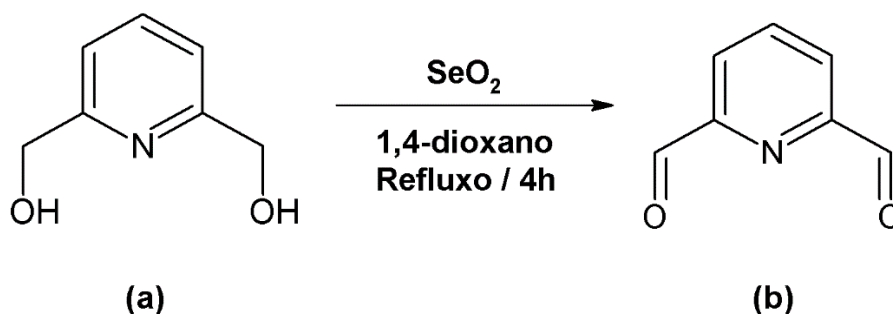


**Esquema 12.** (a) dimetil-2,6-dicarboxipiridina (*Diéster*); (b) 2,6-dihidroxiometilpiridina (*Diálcool*).

#### 3.5.1.6 Síntese de 2,6-diformilpiridina (DFPy) - (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>)

Esta síntese foi realizada baseada no método descrito por D. Jerchel & H. Heck [69], com algumas adaptações baseadas em sínteses similares [70-73]. Em um balão de Schlenk, sob fluxo de argônio, 2 g (14,4 mmol) de 2,6-dihidroxiometilpiridina (*Diálcool*) e 1,60 g (14,4 mmol) de dióxido de selênio (SeO<sub>2</sub>) foram dissolvidos em 50 mL de 1,4-dioxano anidro. A mistura foi deixada sob refluxo por 5 horas, com banho de silicone à 90°C, durante este período a suspensão inicialmente branca, tornou-se vermelha-rosada após passado uma hora de refluxo e ao término das 5 horas a coloração da suspensão era preta.

A solução foi filtrada sobre celite e o filtrado deixado repousar no freezer por uma noite; após esse período um sólido vermelho foi observado, e removido por filtrado em celite. O solvente foi removido sob vácuo resultando em um resíduo branco, que foi purificado com cromatografia com sílica-gel utilizando uma mistura 4:1 de hexano:acetato de etila como fase móvel, a solução obtida foi deixada evaporar espontaneamente, e um sólido branco obtido foi recristalizado com hexano. **Rendimento:** 1,17 g (60,02%), calculado pela fórmula molecular C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, 135,120 g mol<sup>-1</sup>. **Análise elementar:** C% 61,72 (62,22); H% 3,84 (3,73); N% 10,31 (10,37).



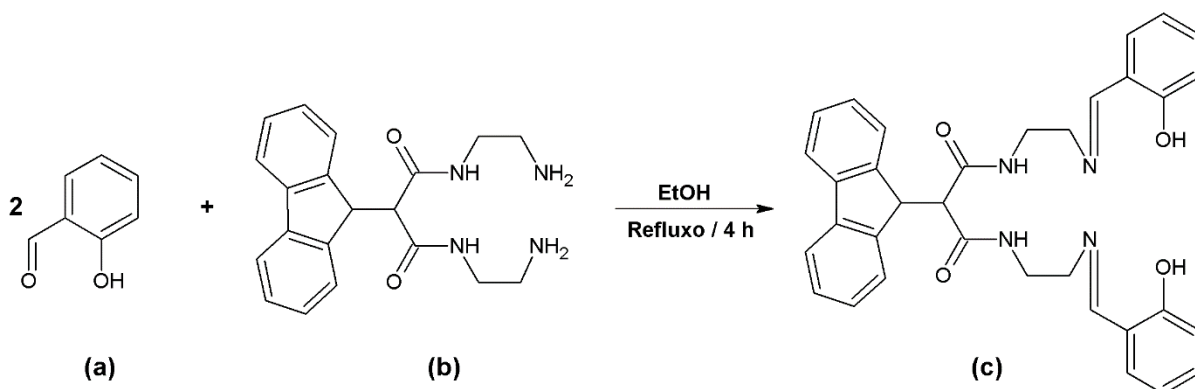
**Esquema 13.** (a) 2,6-dihidroxi metilpiridina (*Diálcool*); (b) 2,6-diformilpiridina (*DFPy*).

### 3.5.2 Ligantes

#### 3.5.2.1 Síntese do ligante *DOH* - ( $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ )

Esta síntese foi realizada de acordo com o método descrito por Qin-Hui Luo e colaboradores [36]. 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione (*FTD*) (1,76 g; 5 mmol) foi dissolvido em etanol absoluto (200 mL) sob condições de refluxo e a esta solução foi adicionado gota-a-gota uma solução de salicilaldeído (1,46 g; 12 mmol) em etanol absoluto (50 mL). A mistura foi deixada sob refluxo por 4 horas com banho de silicone a 80°C.

O precipitado obtido foi isolado por filtração, lavado em etanol absoluto gelado, seco sob vácuo e deixado em dessecador por uma noite, para a obtenção de um sólido amarelo claro. **Rendimento:** 1,40 g (50 %), calculado pela fórmula molecular  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ , 560,64 g mol<sup>-1</sup>. **Análise elementar:** C% 72,85 (72,84); H% 5,66 (5,75); N% 10,26 (10,00).



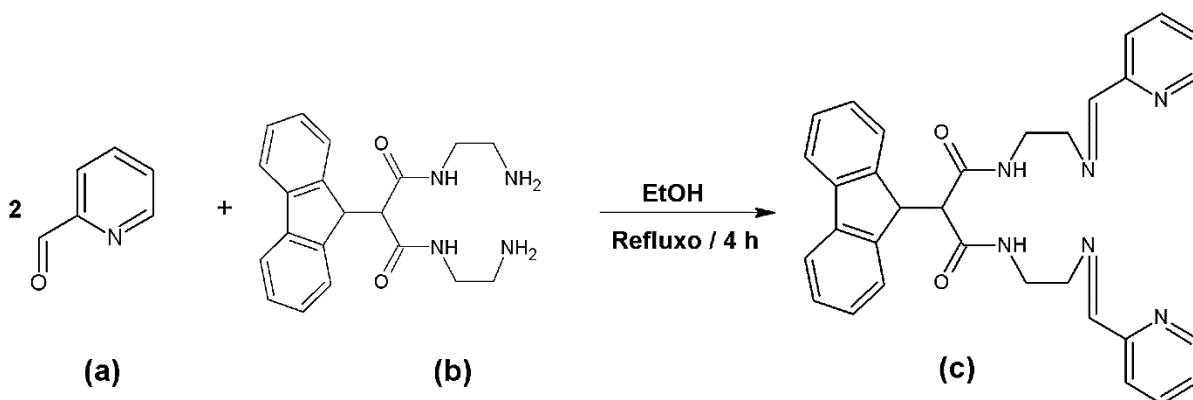
**Esquema 14.** Síntese do ligante *DOH*, onde: **(a)** salicilaldeído, **(b)** 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione (*FTD*), **(c)** ligante *DOH*.

### 3.5.2.2 Síntese do ligante *DPy* - ( $C_{32}H_{28}N_6O_2 \cdot 2H_2O$ )

Este ligante foi preparado com base no método descrito por L. Fabbrizzi e colaboradores [74]. 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione (*FTD*) (1,722 g; 6,15 mmol) foi dissolvido em etanol absoluto (200 mL) sob condições de refluxo e a esta solução foi adicionada, gota-a-gota, uma solução de 2-formilpiridina (*FPy*) (1,122 g; 12,30 mmol) em etanol absoluto (50 mL). A mistura foi deixada sob refluxo por 4 horas, com banho de silicone à 80°C, em seguida filtrada.

O precipitado obtido foi lavado em etanol absoluto gelado, seco sob vácuo e deixado em dessecador por uma noite, para a obtenção de um sólido bege.

**Rendimento:** 1,43 g (52 %), calculado pela fórmula molecular  $C_{32}H_{32}N_6O_4$ , 566,65 g mol<sup>-1</sup>. **Análise elementar:** C% 68,12 (68,07); H% 5,21 (5,71); N% 14,87 (14,88).



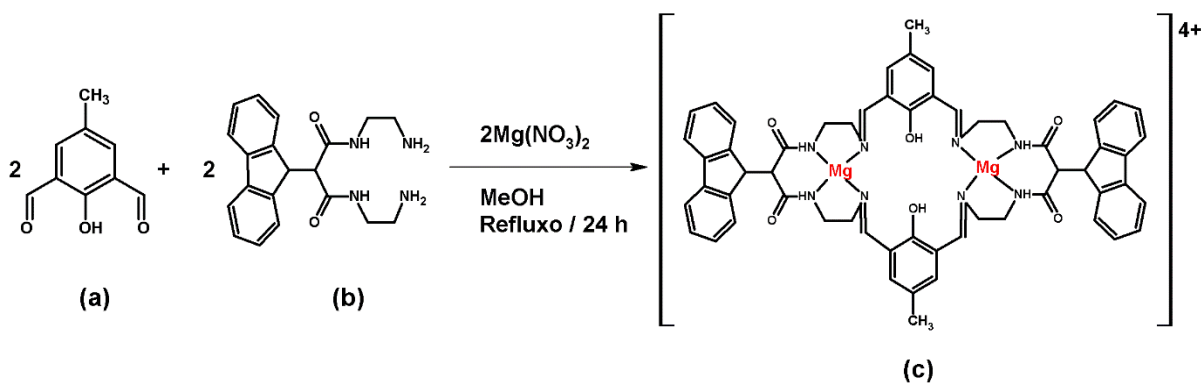
**Esquema 15.** Síntese do ligante *DPy*, onde: **(a)** 2-formilpiridina (*FPy*), **(b)** 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione (*FTD*), **(c)** ligante *DPy*.

### 3.5.2.3 Síntese do ligante *TOH*: complexo $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4 - (C_{58}H_{56}Mg_2N_{12}O_{18})$

A síntese foi realizada através de uma reação *template* com íons magnésio(II), baseado no método descrito por S. K. Mandal e colaboradores [75-76]. Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,32 g (1,95 mmol) de 2,6-diformil-4-metilfenol (*DFMF*) em 10 mL de metanol. A mistura foi aquecida, sob agitação, até completa dissolução do sólido, gerando uma solução amarela-esverdeada.

Em um béquer, foi preparada uma mistura de 1,00 g (3,9 mmol) de nitrato de magnésio hexahidratado ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) e 0,69 g (1,95 mmol) de 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione (*FTD*) em 30 mL de metanol, e então adicionada à solução de 2,6-diformil-4-metilfenol (*DFMF*), que imediatamente tornou-se laranja, e foi deixada sob condições de refluxo por 24 horas, com banho de silicone a 70°C.

Após o tempo decorrido, cerca de 1/3 do volume do solvente foi removido por rotoevaporação. Em temperatura ambiente, adicionou-se à solução 20 mL de dietil éter ( $Et_2O$ ), formando um precipitado laranja. A mistura foi filtrada, o sólido obtido foi lavado com  $Et_2O$  e seco sob vácuo. **Rendimento:** 0,731 g (30 %), calculado para a fórmula molecular  $C_{58}H_{56}Mg_2N_{12}O_{18}$ , 1257,75 g mol<sup>-1</sup>. **Análise elementar:** C% 55,54 (55,48); H% 4,42 (4,33); N% 13,17 (13,39).



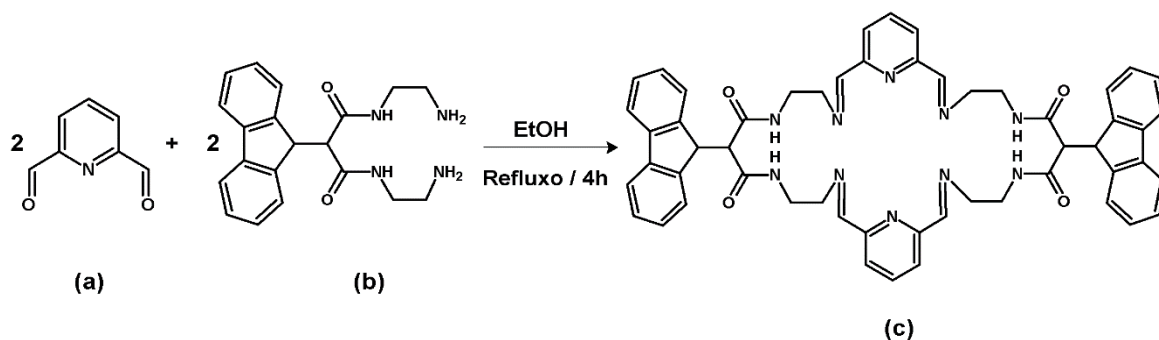
**Esquema 16.** Síntese do complexo  $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ , onde: **(a)** 2,6-diformil-4-metilfenol (*DFMF*), **(b)** 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione (*FTD*), **(c)** complexo  $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ .

#### 3.5.2.4 Síntese do ligante *TPy* - ( $\text{C}_{54}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

Esta síntese foi realizada com procedimento análogo ao descrito para o ligante *TOH*. 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione (*FTD*) (0,280 g; 1 mmol) foi dissolvido em etanol absoluto (50 mL) sob condições de refluxo e à esta solução foi adicionado gota-a-gota uma solução de 2,6-diformilpiridina (*DFPy*) (0,135 g; 1 mmol) em etanol absoluto (20 mL). A mistura foi deixada sob refluxo a 75°C por 4 horas em seguida foi filtrada.

O precipitado obtido foi lavado em etanol absoluto gelado, seco sob vácuo e deixado em dessecador por uma noite, para a obtenção de um sólido amarelo.

**Rendimento:** 0,421 g (54,32%), calculado pela fórmula molecular  $\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{N}_{10}\text{O}_8$ , 975,10 g mol<sup>-1</sup>. **Análise elementar:** C% 66,40 (66,51); H% 5,95 (6,00); N% 14,45 (14,36).



**Esquema 17.** Síntese do ligante *TPy*, onde: **(a)** 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione (*FTD*); **(b)** 2,6-diformilpiridina (*DFPy*); **(c)** ligante *TPy*.

### 3.5.3 Complexos

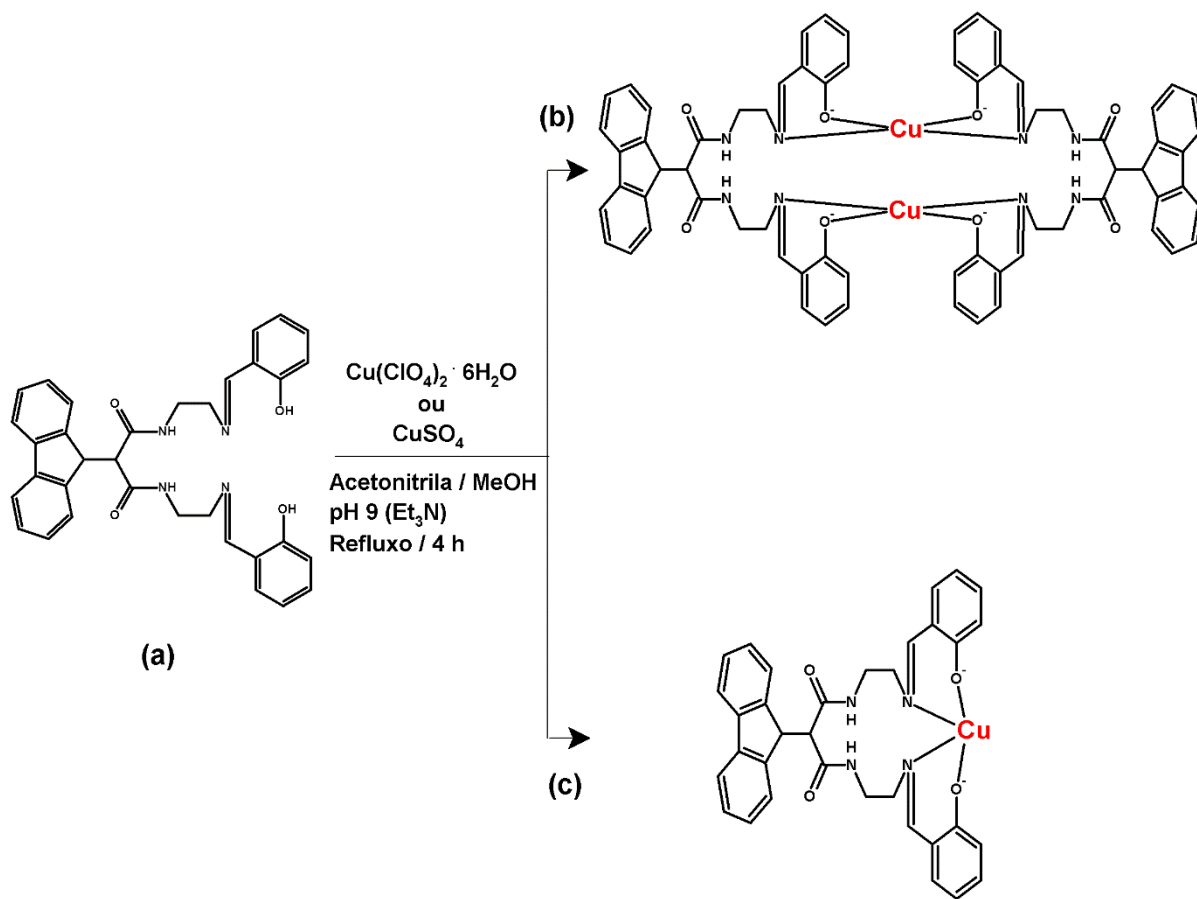
#### 3.5.3.1 Síntese dos complexos de cobre dos ligantes *DOH* e *TOH*.

Esta síntese foi realizada baseada no método descrito por Qin-Hui Luo e colaboradores [36]. Uma suspensão do ligante *DOH* (0,112 g; 0,20 mmol) em acetonitrila e metanol (7:3, v/v) (30 mL) foi adicionada gota-a-gota a 0,073 g (0,20 mmol) de perclorato de cobre(II) hexaidratado ( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em 3 mL de metanol. O sistema foi deixado sob refluxo a 70°C por 2 horas e então adicionado trietilamina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) até a solução atingir pH 9 (medido com papel indicador universal) deixando-o por mais 2 horas nas mesmas condições, e em seguida filtrado. Cerca de 2/3 do volume do filtrado foi removido por rotoevaporação e um precipitado verde escuro foi obtido por filtração, lavado com etanol gelado e seco sob vácuo. **Rendimento:** 0,071 g (28 %), calculado para a fórmula molecular  $\text{C}_{68}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Cu}_2$ , 1280 g mol<sup>-1</sup>,  $[\text{Cu}_2(\text{DOH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . **Análise elementar:** C% 63,99 (63,79); H% 4,74 (4,64); N% 9,00 (8,78).

Uma síntese análoga, usando sulfato de cobre(II) anidro ( $\text{CuSO}_4$ ) 0,032 g (0,20 mmol) em 3 mL de metanol, foi realizada com o ligante *DOH*, obtendo-se um precipitado verde-musgo. **Rendimento:** 0,132 g (84,08%), calculado para a fórmula molecular  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Cu}$ , 784,31 g mol<sup>-1</sup>,  $[\text{Cu}(\text{DOH})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . **Análise elementar:** C% 51,82 (52,07); H% 4,87 (4,17); N% 7,77 (7,14).

O **Esquema 18** mostra as propostas de composição e modo de coordenação para os produtos isolados.

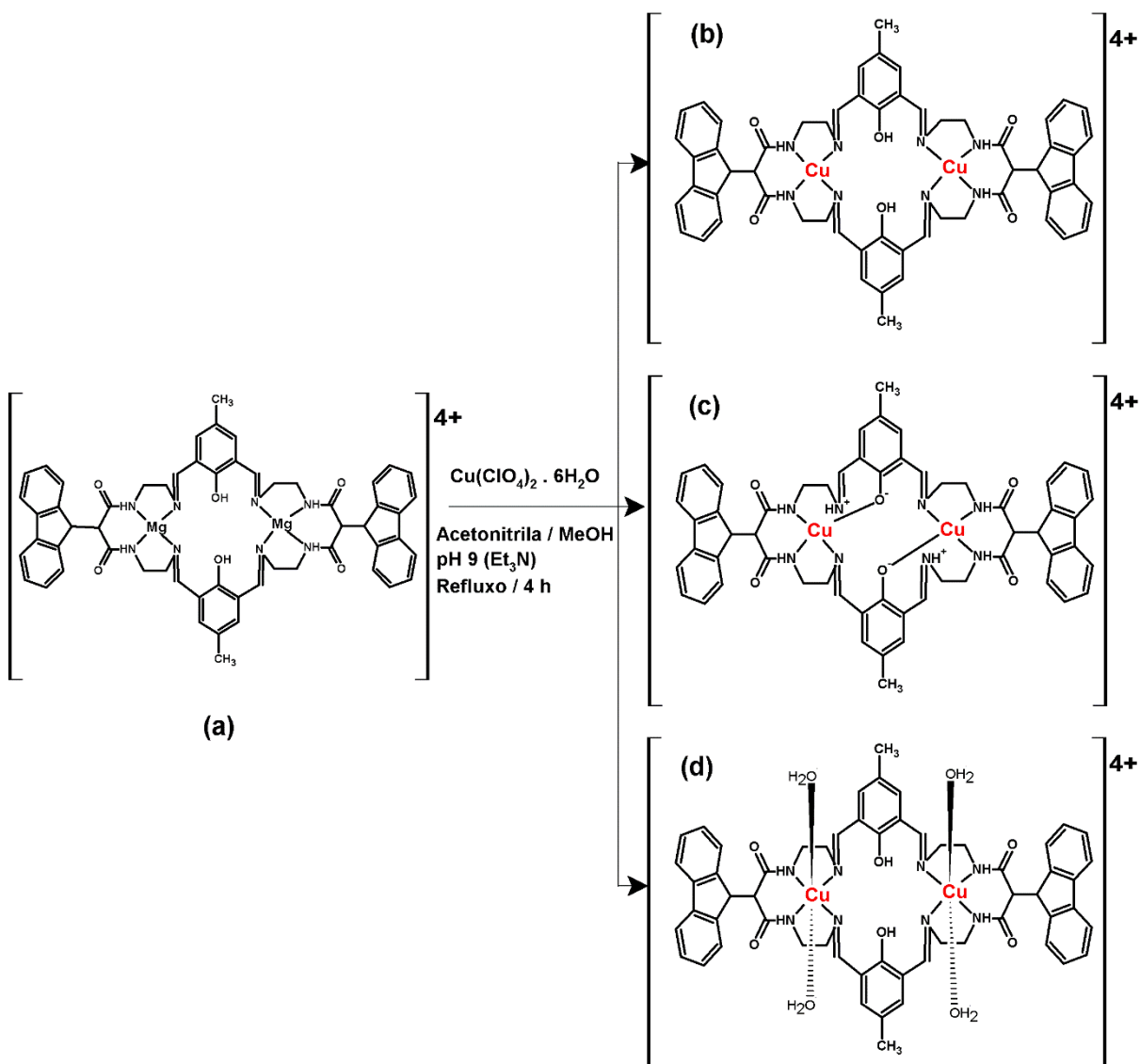




**Esquema 18.** Síntese dos complexos de cobre(II) com o ligante *DOH* (a), onde a estrutura proposta é ilustrada em (b) e (c).

O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção do complexo de Cu(II) com o ligante *TOH*. O complexo,  $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$  foi usado em reações de transmetalção para gerar o complexo binuclear homometálico de interesse [62,75,77-85]. Neste caso, um precipitado marrom foi isolado a partir da adição lenta de 0,088 g (0,24 mmol) de perclorato de cobre(II) hexaidratado ( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em uma solução contendo 0,300 g (0,24 mmol) de  $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$  em 3 mL de metanol. **Rendimento:** 0,328 g (88 %), calculado para a fórmula molecular  $\text{C}_{58}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_{26}\text{Cl}_4\text{Cu}_2$ , 1558 g mol<sup>-1</sup>,  $[\text{Cu}_2(\text{TOH})(\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ . **Análise elementar:** C% 44,35 (44,83); H% 4,06 (4,14); N% 7,46 (7,21).

O **Esquema 19** mostra algumas propostas de composição e modo de coordenação para o produto isolado que serão discutidas à luz das propriedades espectroscópicas.



**Esquema 19.** Síntese do complexo de cobre(II) com o ligante *TOH*. **(a)** complexo  $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ ; onde 3 estruturas possíveis propostas são ilustradas em **(b)** e **(c)**  $[\text{Cu}_2(\text{TOH})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; **(d)**  $[\text{Cu}_2(\text{TOH})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4$

## 4. Resultados e Discussão

A estratégia central da síntese dos ligantes desse trabalho foi baseada no trabalho de Qin-Hui Luo e colaboradores [36], no qual foi obtido o ligante *DOH* e seu complexo de cobre(II),  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ . Esta síntese foi reproduzida com o intuito de validar nossa metodologia de trabalho quanto à rota de preparação e quanto aos às medidas fotoluminescentes. De maneira análoga, sintetizou-se os complexos inéditos  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$  e  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ . Os compostos foram caracterizados por *CHN*, *FTIR*, *UV-VIS*, *espectrometria de massas*, *fluorescência*,  $^1H$ -RMN,  $^{13}C$ -RMN e ainda *EPR* para os respectivos compostos de coordenação.

O ligante *TPy* teve sua caracterização comprometida devido à sua baixa solubilidade e dele serão apresentados apenas os valores de *CHN* e espectro *FTIR*. Em razão da baixa solubilidade do ligante *TPy*, não tivemos sucesso nas tentativas de complexação. O ligante *DPy* não apresentou dificuldades de solubilização, porém as tentativas para isolar seus compostos de coordenação no estado sólido não mostraram-se reprodutíveis. Neste caso, os estudos foram conduzidos em solução.

### 4.1. Precursores

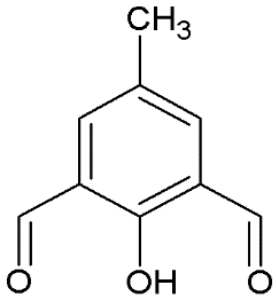
#### 4.1.1 Síntese e caracterização de 2,6-diformil-4-metilfenol (*DFMF*) - ( $C_9H_8O_3$ )

Na **Figura 7** é apresentado o espectro vibracional de 2,6-diformil-4-metilfenol (*DFMF*), e a **Tabela 3** mostra a atribuição tentativa das principais bandas no espectro do composto. O rendimento de quase 77% foi o maior que o nosso grupo de pesquisa obteve nas sínteses deste produto, descrito por L. F. Lindoy e colaboradores [66], em método adaptado por Duff [86-89] da rota original de W. E. Smith [90]., . A caracterização se deu por meio de análise elementar (*CHN*) e *FTIR* [91-92].

A principal evidência de formação do produto é a banda referente à deformação axial da ligação C=O em  $1641\text{ cm}^{-1}$ , pois em aldeídos  $\alpha,\beta$ -insaturados, como o dialdeído 2,6-diformil-4-metilfenol (*DFMF*), o estiramento da ligação C=O aparece em uma região de menor energia em comparação a aldeídos alifáticos [92].

Os resultados de análise elementar de 2,6-diformil-4-metilfenol (*DFMF*), são: C% 65,85 (64,13); H% 4,82 (4,91); N% 0,05 (0,0). Os valores entre parênteses são os valores calculados com base na fórmula  $C_9H_8O_3$ . Pode-se observar que os resultados estão próximos dos valores esperados; e por ser um precursor para as demais preparações de interesse desse trabalho, utilizou-se este produto sem a realização de etapas de purificação. Os resultados obtidos nas sínteses subsequentes validaram esta estratégia.

**Tabela 3.** Atribuição tentativa das principais bandas do espectro *FTIR* do composto *DFMF*.

	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Modo vibracional
	3308	$\nu$ (O-H)
	2999	$\nu$ (C-H <sub>aromático</sub> )
	2888, 2833	$\nu$ (C-H <sub>metila</sub> )
	1641	$\nu$ (C=O)
	1565, 1420	$\nu$ (C=C <sub>aromático</sub> )
	1265	$\delta$ (O-H <sub>aromático</sub> )
	1177	$\delta$ (C-O <sub>aromático</sub> )
	924, 853	$\pi$ (C-H <sub>aromático</sub> )
	712	$\pi$ (C=C <sub>aromático</sub> )
	588	$\pi$ (O-H <sub>aromático</sub> )

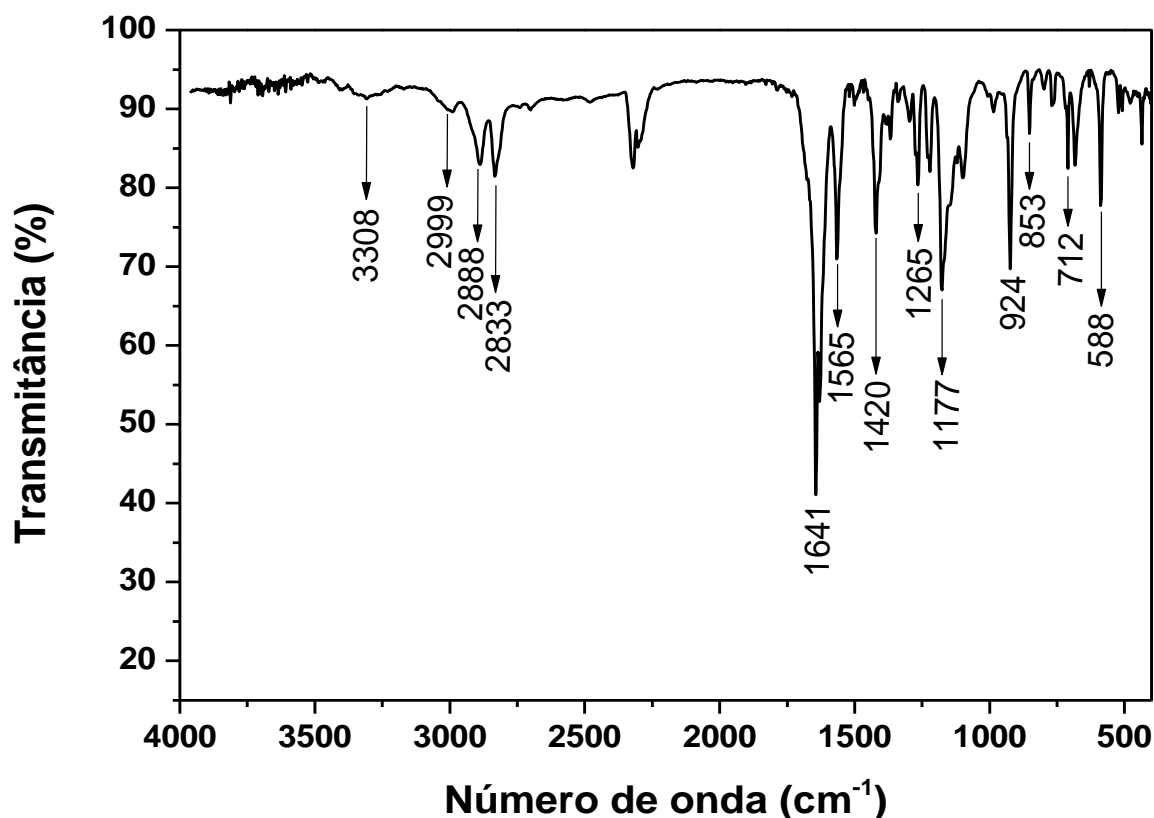


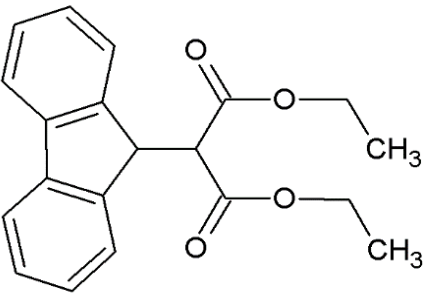
Figura 7. Espectro *FTIR* em pastilha de *KBr* de *DFME*.

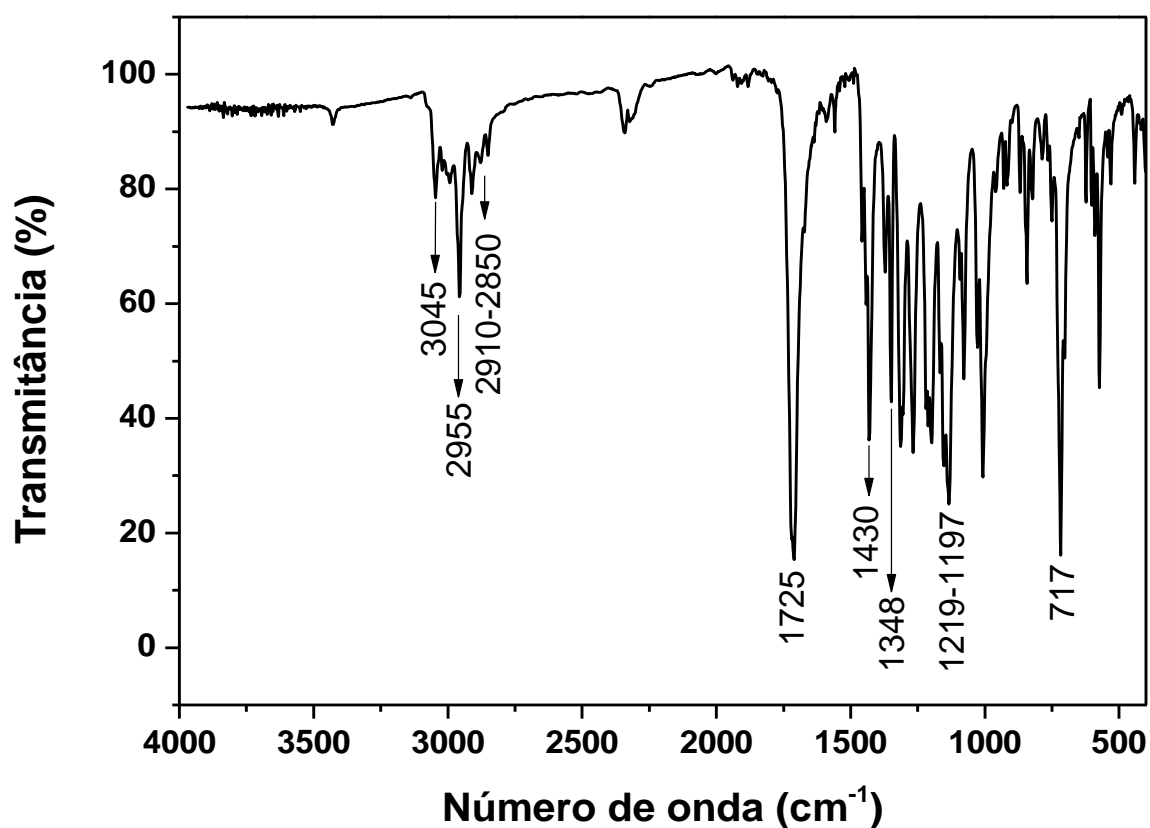
#### 4.1.2 Síntese e caracterização de dietil 2-(9-fluorenil) malonato (*DEFM*) - ( $C_{20}H_{20}O_4$ )

A caracterização do composto se deu por meio de análise elementar (*CHN*), C%, 74,79 (74,06); H%, 6,00 (6,21); N%, 0,05 (0,0); sendo os valores entre parênteses os valores calculados com base na fórmula  $C_{20}H_{20}O_4$ , estando de acordo com os valores experimentais. A **Figura 8** mostra o espectro vibracional (*FTIR*) [91-92] de dietil 2-(9-fluorenil) malonato (*DEFM*), e a **Tabela 4** mostra a atribuição tentativa das principais bandas no espectro do composto.

A principal evidência, no que diz respeito à espectroscopia vibracional, da formação do composto dietil 2-(9-fluorenil) malonato (*DEFM*), é a banda intensa em  $1725\text{ cm}^{-1}$ , referente ao modo ( $\nu\text{ C=O}$ ), observado em ésteres [92]. As demais bandas obtidas sugerem a obtenção do composto desejado.

**Tabela 4.** Atribuição tentativa das principais bandas do espectro *FTIR* do composto *DEFM*.

	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Modo vibracional
	3045	$\nu$ (C-H <sub>aromático</sub> )
	2965	$\nu$ (C-H <sub>metila</sub> )
	2910, 2877, 2850	$\nu$ (C-H <sub>alifático</sub> )
	1725	$\nu$ (C=O <sub>éster</sub> )
	1430, 1348	$\nu$ (C=C <sub>aromático</sub> )
	1219, 1211, 1197	$\nu$ (C-C=O)-O <sub>éster</sub> )
	717	$\pi$ (C=C <sub>aromático</sub> )



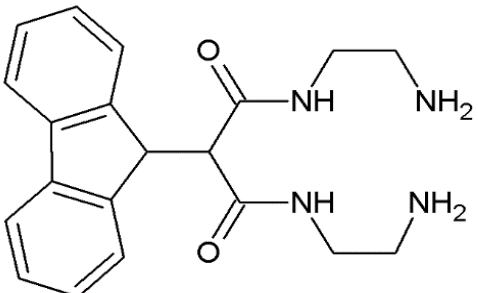
**Figura 8.** Espectro *FTIR* em pastilha de *KBr* de *DEFM*.

#### 4.1.3 Síntese e caracterização de 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione (FTD) - ( $C_{20}H_{24}N_4O_2 \cdot H_2O \cdot 0,25en$ )

A **Figura 9** mostra o espectro vibracional do 6-(9-fluorenil)-1,4,8,11-tetraazaundecano-5,7-dione (FTD), que sugere o sucesso na formação do produto através de três bandas obtidas, uma referente ao estiramento da ligação  $C=O_{amida}$ , observada em  $1661\text{ cm}^{-1}$ , típica de amidas que ocorrem em comprimentos de onda superiores ao observado para carbonilas de aldeídos e cetonas; uma deformação angular no plano da ligação N-H ( $\delta\text{ N-H}_{amina}$ ), observada em  $954\text{ cm}^{-1}$ , típica de aminas primárias, de intensidade média a forte; e uma deformação angular fora do plano da ligação N-H ( $\gamma\text{ N-H}_{amina}$ ), observada em  $1555\text{ cm}^{-1}$ ; e ainda a existência de bandas do sistema aromático. A **Tabela 5** mostra a atribuição [91-92] tentativa das principais bandas no espectro do composto.

Destaca-se o descolorimento do composto quando exposto à luz ambiente, e portanto, a necessidade de proteção e do armazenamento do sólido em frasco de vidro âmbar e/ou protegidos com fita isolante negra.

**Tabela 5.** Atribuição tentativa das principais bandas do espectro *FTIR* do composto FTD.

	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional
	3284	$\nu\text{ (N-H)}$
	3064, 2930	$\nu\text{ (C-H}_{aromático})$
	2867	$\nu\text{ (C-H}_{alifático})$
	1661	$\nu\text{ (C=O}_{amida})$
	1555	$\delta\text{ (N-H}_{amina})$
	954	$\delta\text{ (N-H}_{amina})$
	757-730	$\pi\text{ (C-H}_{aromático})$

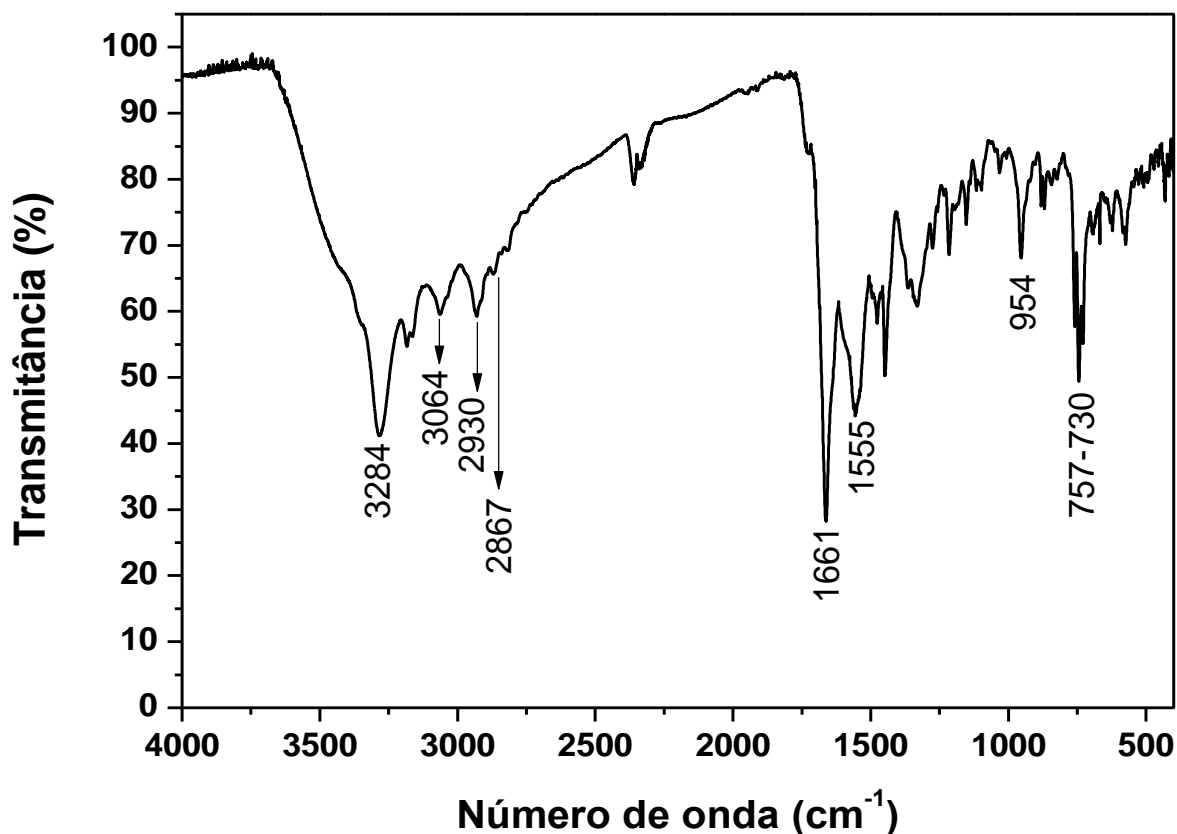
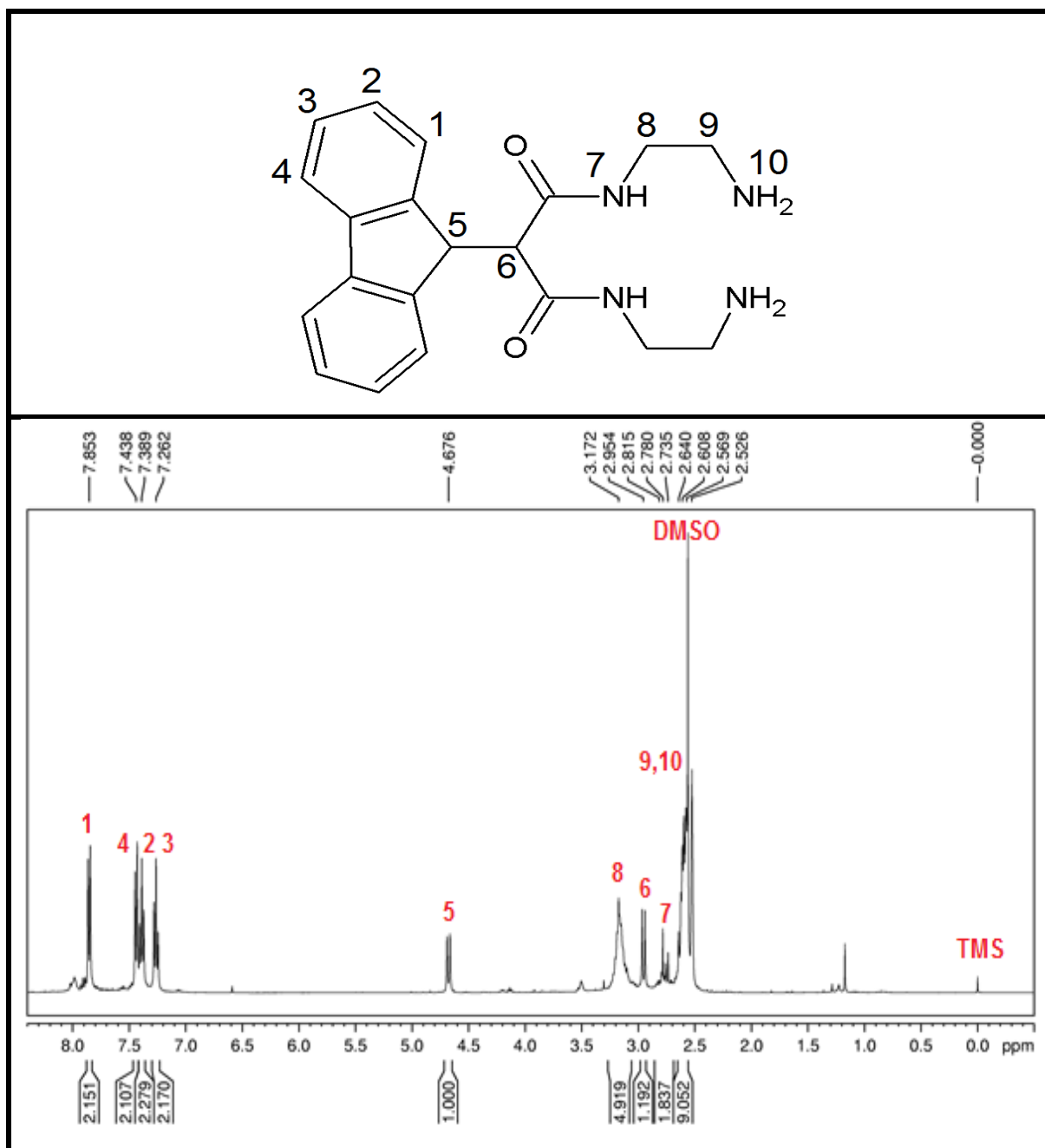


Figura 9. Espectro *FTIR* em pastilha de *KBr* de *FTD*.

O composto *FTD* também foi caracterizado por  $^1\text{H}$ -RMN e os valores de deslocamento químico serviram como referência para a caracterização dos demais ligantes por esta técnica. A **Figura 10** ilustra o espectro obtido, e a **Tabela 6** mostra a atribuição dos sinais, realizada com base nos dados espectroscópicos da literatura [38] para um ligante análogo. O sinal em 2,526 ppm corresponde ao solvente *DMSO*, e os multipletos em 2,569 – 2,640 ppm e 2,954 – 3,172 ppm além dos hidrogênios da estrutura do ligante, ainda confirmam hidrogênios de “0,25 *en*” contidos em solução.





**Figura 10.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (pré-saturado) do precursor *FTD*. Solvente  $\text{DMSO-d}_6$ .

**Tabela 6.** Deslocamento químico, multiplicidade e integração dos sinais de  $^1\text{H}$ -RMN do ligante *FTD*.

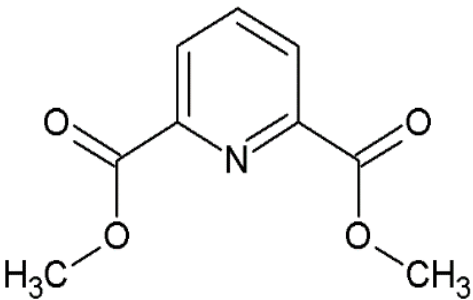
$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{H}$	Multiplicidade	Integração
2,569 – 2,640	9, 10 + 1H (0,25en)	multiplete	9,052 (9H)
2,735 – 2,780	7	multiplete	1,837 (2H)
2,815	6	duplete	1,192 (1H)
2,954 – 3,172	8 + 1H (0,25en)	multiplete	4,919 (5H)
4,676	5	duplete	1,000 (1H)
7,262	3	triplete	2,170 (2H)
7,389	2	triplete	2,279 (2H)
7,438	4	duplete	2,107 (2H)
7,853	1	duplete	2,151 (2H)

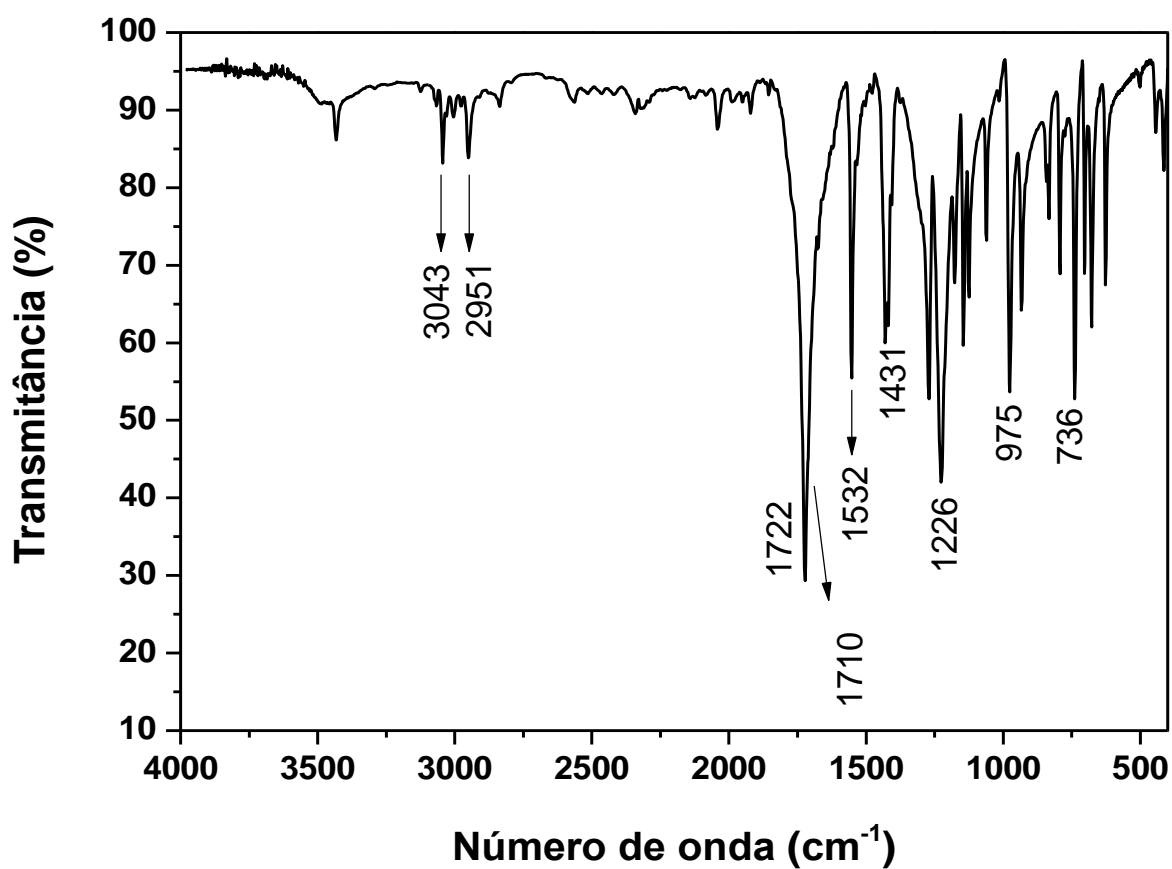
#### 4.1.4 Síntese e caracterização de dimetil-2,6-dicarboxipiridina (*Diéster*) - ( $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$ )

A caracterização do composto se deu por meio de análise elementar (*CHN*), C% 55,03 (55,39); H% 4,73 (4,65); N% 7,16 (7,18); sendo os valores entre parênteses os valores calculados com base na fórmula  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$ , estando de acordo com os valores experimentais. A **Figura 11** mostra o espectro vibracional (*FTIR*) [91-92] de dimetil-2,6-dicarboxipiridina (*Diéster*), e a **Tabela 7** mostra a atribuição tentativa das principais bandas no espectro do composto.

A banda intensa em  $1722\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação  $\text{C}=\text{O}$  ( $\nu\text{ C}=\text{O}$ ), observada em ésteres [92], é a principal evidência da formação do composto dimetil-2,6-dicarboxipiridina (*Diéster*); as demais bandas obtidas confirmam a obtenção do composto desejado.

**Tabela 7.** Atribuição tentativa das principais bandas do espectro *FTIR* do composto *Diéster*.

	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Modo vibracional
	3043	$\nu$ (C-H <sub>aromático</sub> )
	2951	$\nu$ (C-H <sub>metila</sub> )
	1722	$\nu$ (C=O <sub>éster</sub> )
	1710	$\nu$ (C=N)
	1532, 1431	$\nu$ (C=C <sub>aromático</sub> )
	1226	$\nu$ (C-C=O)-O <sub>éster</sub>
	975	$\pi$ (C-H <sub>aromático</sub> )
	736	$\pi$ (C-H <sub>aromático</sub> )

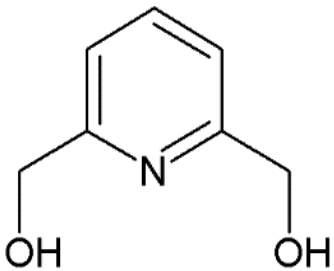


**Figura 11.** Espectro *FTIR* em pastilha de *KBr* de *Diéster*.

#### 4.1.5 Síntese e caracterização de 2,6-dihidroximetilpiridina (*Diálcool*) - ( $C_7H_9NO_2$ )

A **Figura 12** mostra o espectro vibracional de 2,6-dihidroximetilpiridina (*Diálcool*), e através das bandas obtidas é possível afirmar o sucesso na obtenção do produto. Uma banda referente ao estiramento da ligação O-H ( $\nu$  O-H), observada em  $3329\text{ cm}^{-1}$ , proveniente do grupamento hidroxila; um estiramento da ligação C-H ( $\delta$  C-H<sub>alifático</sub>), observada em  $2868$  e  $2821\text{ cm}^{-1}$ ; e ainda a existência de bandas que comprovam o sistema aromático apresentado. A **Tabela 8** mostra a atribuição [91-92] tentativa das principais bandas no espectro do composto. A caracterização do composto ainda se deu por meio de análise elementar (CHN); C% 60,00 (60,42); H% 6,75 (6,52); N% 9,72 (10,07); sendo os valores entre parênteses os valores calculados com base na fórmula  $C_7H_9NO_2$ , estando de acordo com os valores experimentais.

**Tabela 8.** Atribuição tentativa das principais bandas do espectro *FTIR* do composto *Diálcool*.

	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional
	3329	$\nu$ (O-H)
	3068, 2937, 2912	$\nu$ (C-H <sub>aromático</sub> )
	2868, 2821	$\nu$ (C-H <sub>alifático</sub> )
	1571-1546	$\nu$ (C=C <sub>aromático</sub> )
	993	$\pi$ (C-H <sub>aromático</sub> )
	788-736	$\pi$ (C-H <sub>aromático</sub> )

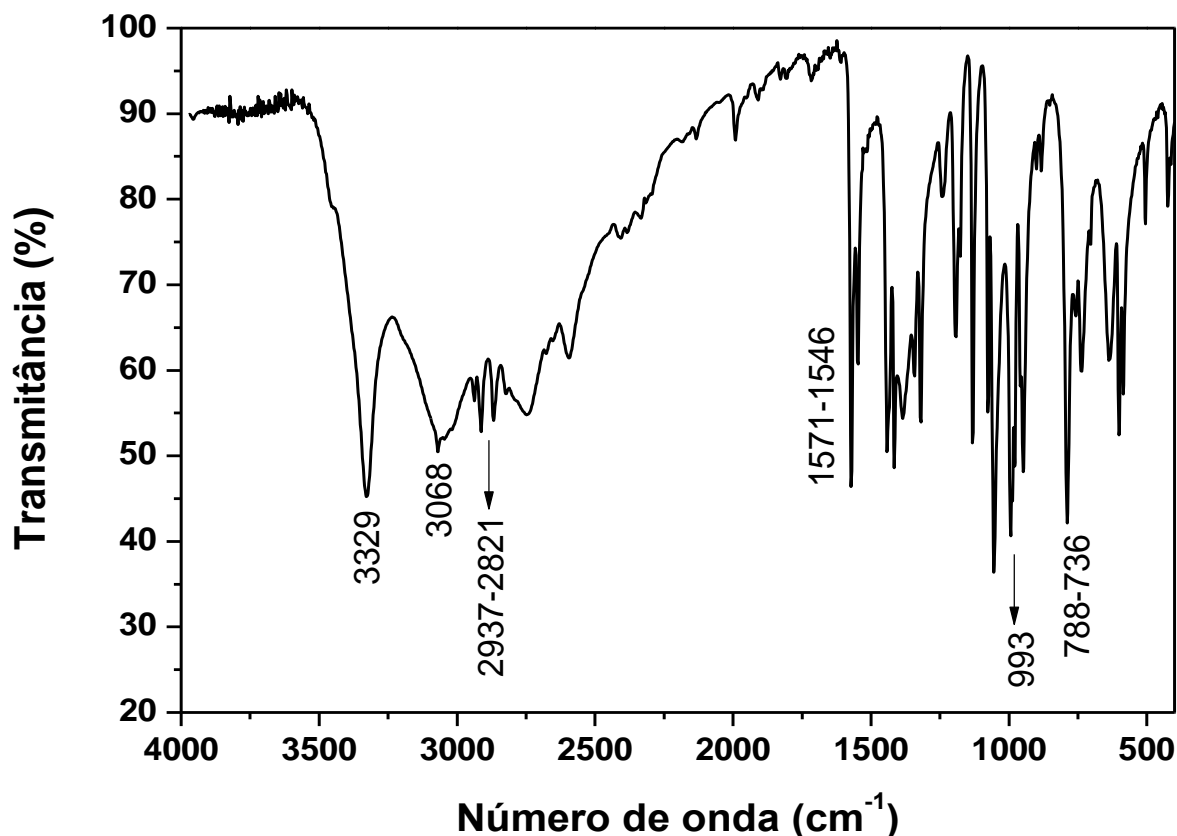
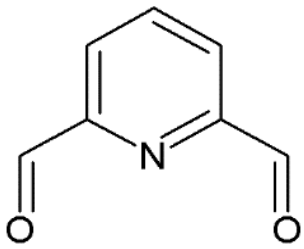


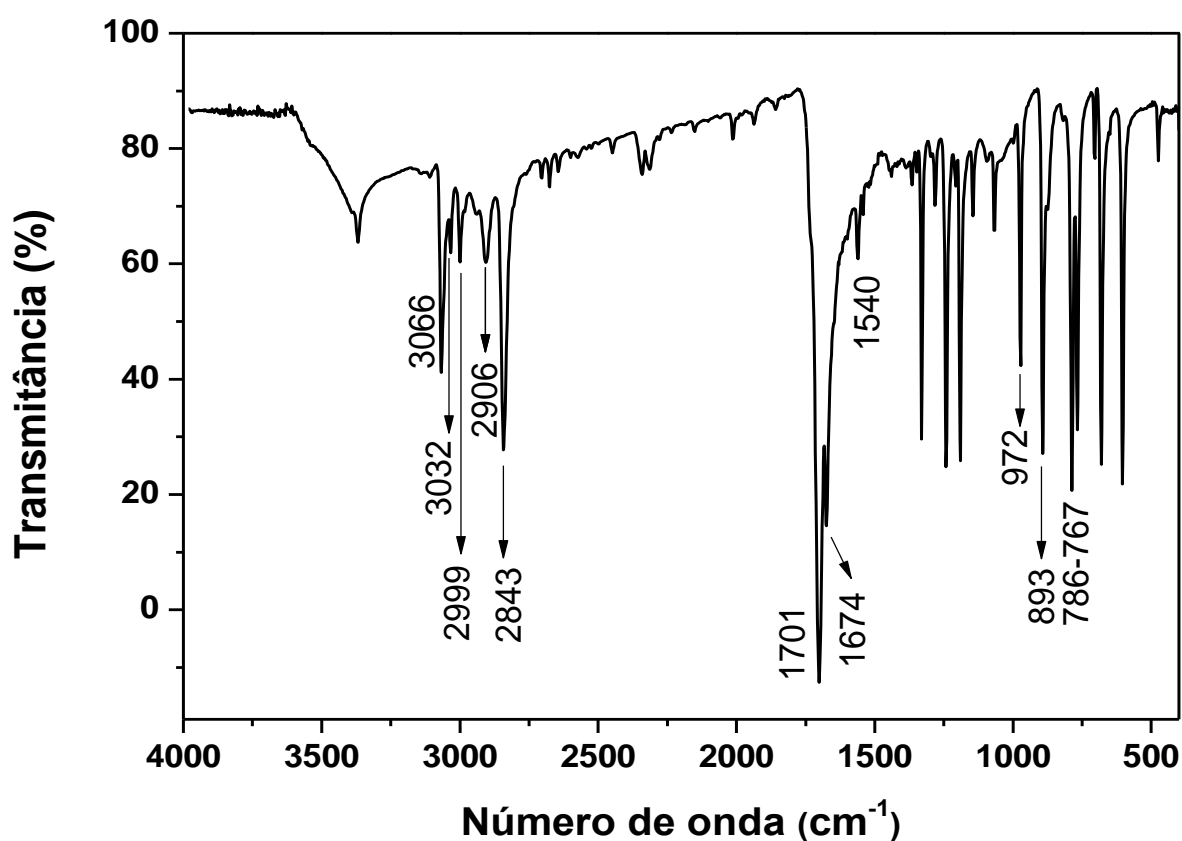
Figura 12. Espectro *FTIR* em pastilha de *KBr* de *Diálcool*.

#### 4.1.6 Síntese e caracterização de 2,6-diformilpiridina (*DFPy*) - ( $C_7H_5NO_2$ )

A **Figura 13** mostra o espectro vibracional de 2,6-diformilpiridina (*DFPy*), onde é possível observar as bandas que atestam a obtenção do produto. A banda intensa em  $1701\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação  $C=O$  ( $\nu\text{ C=O}$ ), é a principal evidência de que houve a formação do aldeído, além da existência de bandas que comprovam o sistema aromático. A **Tabela 9** mostra a atribuição [91-92] tentativa das principais bandas no espectro do composto. O resultado de caracterização por análise elementar (*CHN*); C% 61,72 (62,22); H% 3,84 (3,73); N% 10,31 (10,37); sendo os valores entre parênteses os valores calculados com base na fórmula  $C_7H_5NO_2$ , atesta a concordância com os valores experimentais.

**Tabela 9.** Atribuição tentativa das principais bandas do espectro *FTIR* do composto *DFPy*.

	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Modo vibracional
	3066, 3032, 2999, 2906	$\nu$ (C-H <sub>aromático</sub> )
	2843	$\nu$ (C-H <sub>aldeído</sub> )
	1701	$\nu$ (C=O <sub>aldeído</sub> )
	1674	$\nu$ (C=N)
	1540	$\nu$ (C=C <sub>aromático</sub> )
	972, 893	$\pi$ (C-H <sub>aromático</sub> )
	786-767	$\pi$ (C-H <sub>aromático</sub> )



**Figura 13.** Espectro *FTIR* em pastilha de *KBr* de *DFPy*.

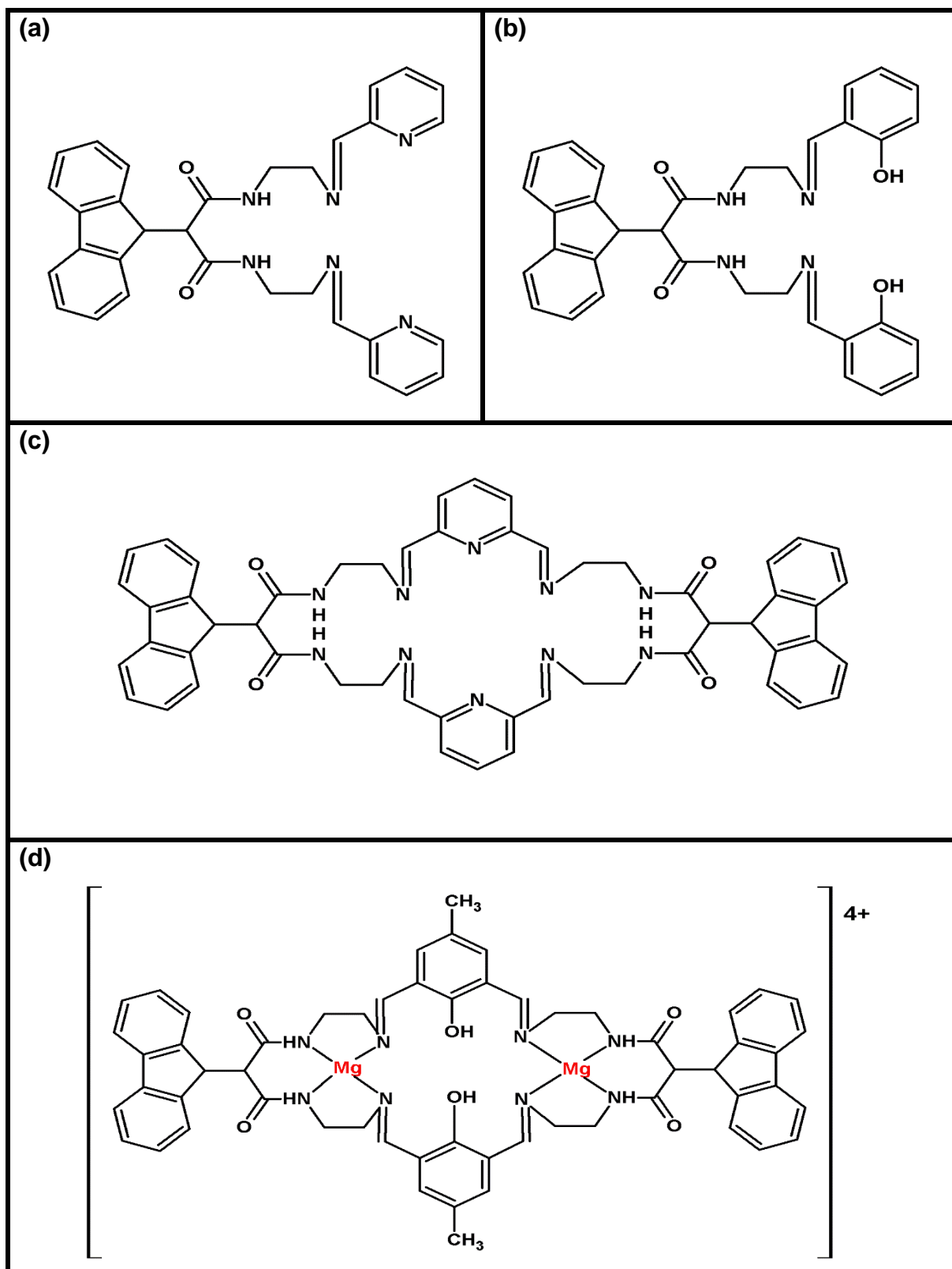
## 4.2 Ligantes

### 4.2.1 Análise elementar e espectro vibracional (FTIR)

A análise elementar destes compostos, **Tabela 10**, nos permite atribuir uma composição provável aos mesmos, que pode ser observada na **Figura 14** abaixo. A **Figura 15** mostra os espectros vibracionais dos compostos *DPy*, *DOH*, *TPy* e  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ , respectivamente. As energias das principais bandas são apresentadas na **Tabela 11**, estão de acordo com os grupos funcionais esperados em cada caso e corroboram com a proposta de formação dos compostos. Por exemplo, os compostos *DPy*, *TPy*, *DOH* e  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$  mostram a deformação angular de amidas ( $\delta$  N-H<sub>amida</sub>) entre 1666 e 1620 cm<sup>-1</sup> [92]. Para o complexo  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$  é observada uma banda de deformação axial da ligação N-O ( $\nu$  N-O<sub>nitrato</sub>), na região de 1332 e 1365 cm<sup>-1</sup>, que sugere a presença do ânion nitrato como contra-íon do complexo [92]. Além disso, todos os ligantes exibem uma banda pouco intensa na região 741-727 cm<sup>-1</sup>, referente à deformação angular fora do plano para a ligação C=C de sistemas aromáticos. A **Tabela 11** mostra a atribuição tentativa das principais bandas no espectro dos compostos.

**Tabela 10.** Valores de análise elementar (CHN) dos compostos *DPy*, *DOH*, *TPy* e  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ .

<b>COMPOSTOS</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
	<b>Exp. (Calc.)</b>	<b>Exp. (Calc.)</b>	<b>Exp. (Calc.)</b>
<b><i>DPy</i></b>	68,12 (68,07)	5,21 (5,71)	14,87 (14,88)
<b><i>DOH</i></b>	72,85 (72,84)	5,66 (5,75)	10,26 (10,00)
<b><i>TPy</i></b>	66,40 (66,51)	5,95 (6,00)	14,45 (14,36)
<b><math>[Mg_2(TOH)](NO_3)_4</math></b>	55,54 (55,48)	4,42 (4,33)	13,17 (13,39)

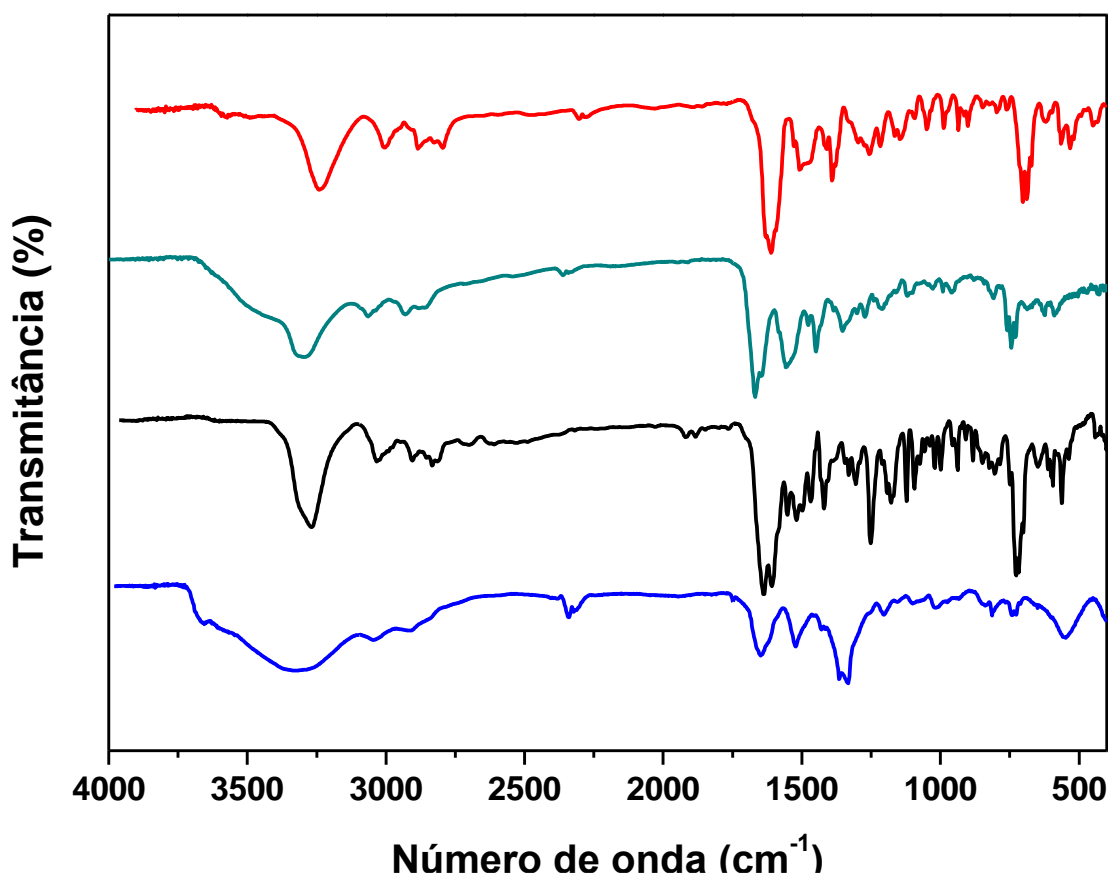


**Figura 14.** Representação da estrutura, em: **(a)** ligante *DPy*; **(b)** ligante *DOH*; **(c)** ligante *TPy* e **(d)** complexo  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ .



**Tabela 11.** Atribuição tentativa das principais bandas do espectro *FTIR* de *DPy*, *TPy*, *DOH* e  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ . Valores de número de onda em  $cm^{-1}$ .

Modos Vibracionais	<i>DPy</i>	<i>TPy</i>	<i>DOH</i>	$[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$
$\nu (O-H)$ , $\nu (N-H)$	3300	3469, 3298	3296	3331
$\nu (C-H_{aromático})$	3061, 2944,	3062, 2931,	3061, 2932,	3047, 2908
$\nu (C-H_{alifático})$	2854	2877	2863	2835
$\nu (C-H_{metila})$	-	-	-	2917
$\nu (C=O_{amida}) +$ $\delta (N-H_{amida}) +$ $\nu (N=C)$	1640, 1620	1668, 1645	1666, 1636	1646, 1614
$\delta (C-O_{aromático})$	-	-	1261	1205
$\nu (C=C_{aromático})$	1518	1556 - 1448	1430	1521
$\pi (C=C_{aromático})$	747-730	758-729	755-728	741-727
$\nu (N-O_{nitrato})$	-	-	-	1332-1365



**Figura 15.** Espectro *FTIR* em pastilha de *KBr* de *DPy* (vermelho), *TPy* (verde), *DOH* (preto) e  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$  (azul).

#### 4.2.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (<sup>1</sup>H-RMN)

As **Figura 16-18**, mostram os espectros de <sup>1</sup>H-RMN referente aos compostos *DPy*, *DOH* e  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ , respectivamente. Os deslocamentos químicos juntamente com a integração dos sinais são coerentes com as atribuições realizadas e com as composições apresentadas nas **Tabelas 12-14**. Os sinais que foram obtidos na região entre 3,3 e 3,6 ppm correspondem à água, e na região entre 2,5 ppm correspondem ao solvente *DMSO* usado nas análises [93]. O perfil espectral dos ligantes, apresentados a seguir, foram comparados com o obtido para o precursor *FTD* (**Seção 4.1.3**), e apresentam deslocamentos similares, mostrando coerência nas atribuições.

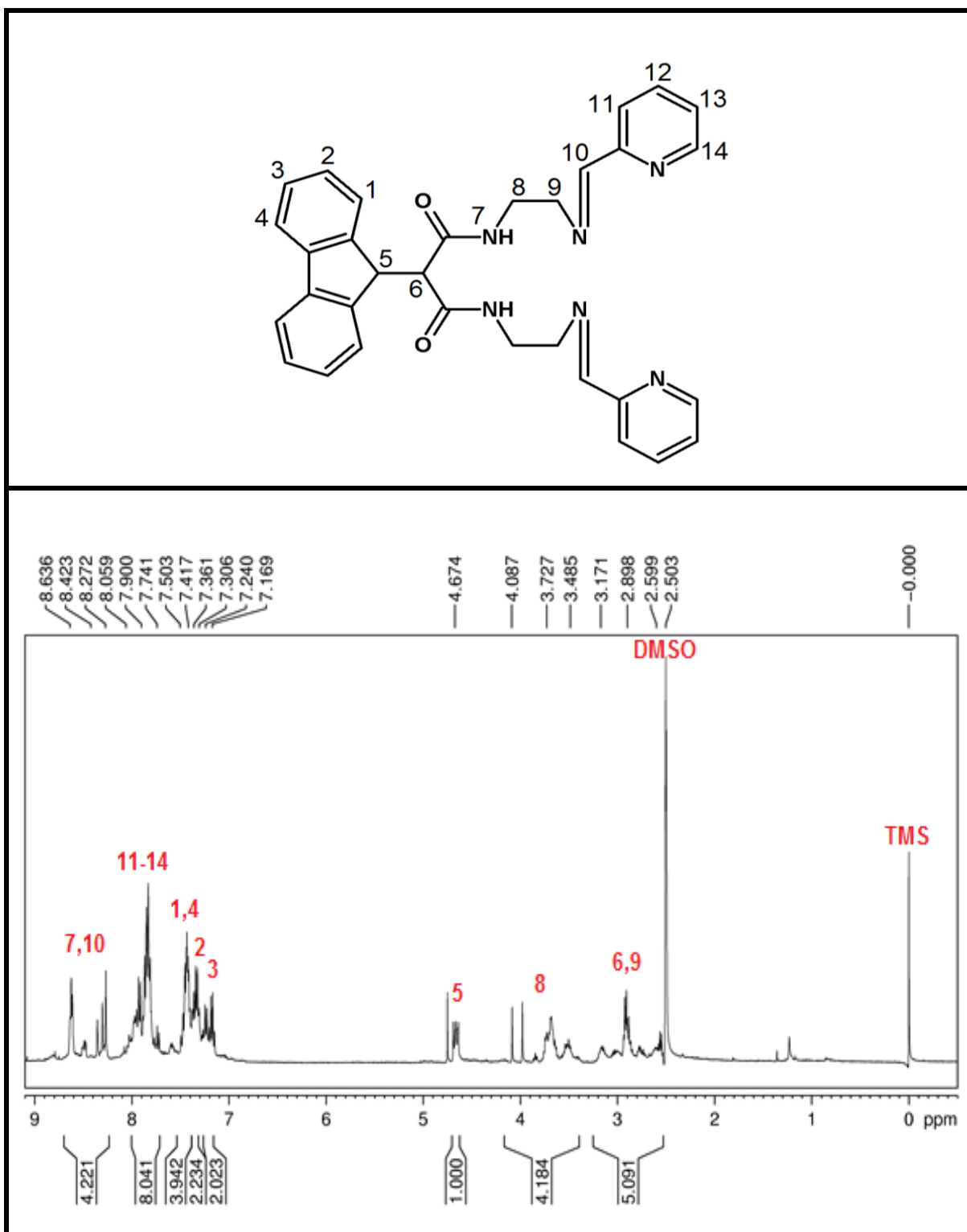


Figura 16. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (pré-saturado) do ligante *DPy*. Solvente  $\text{DMSO-d}_6$ .

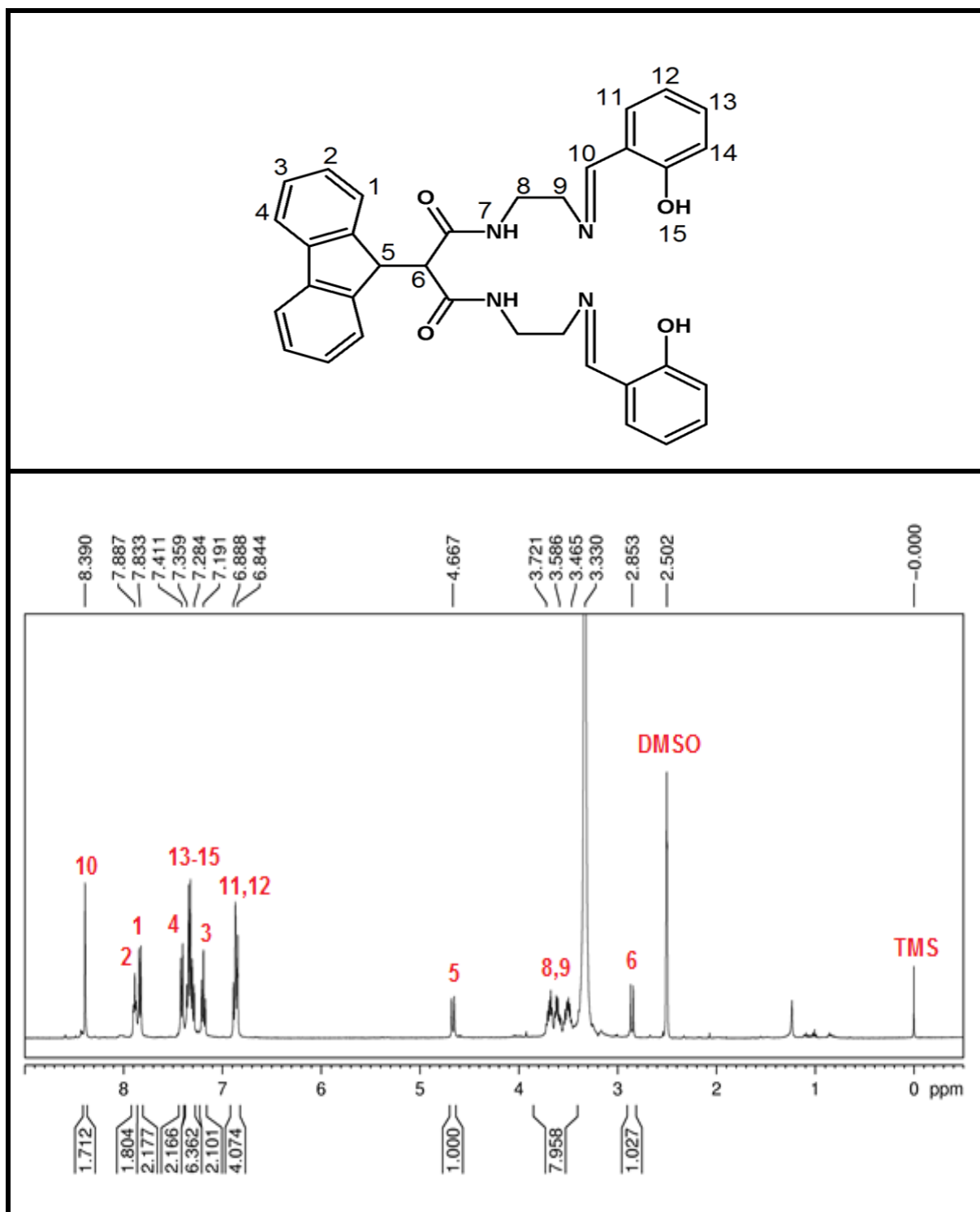


Figura 17. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do ligante DOH. Solvente  $\text{DMSO-d}_6$ .

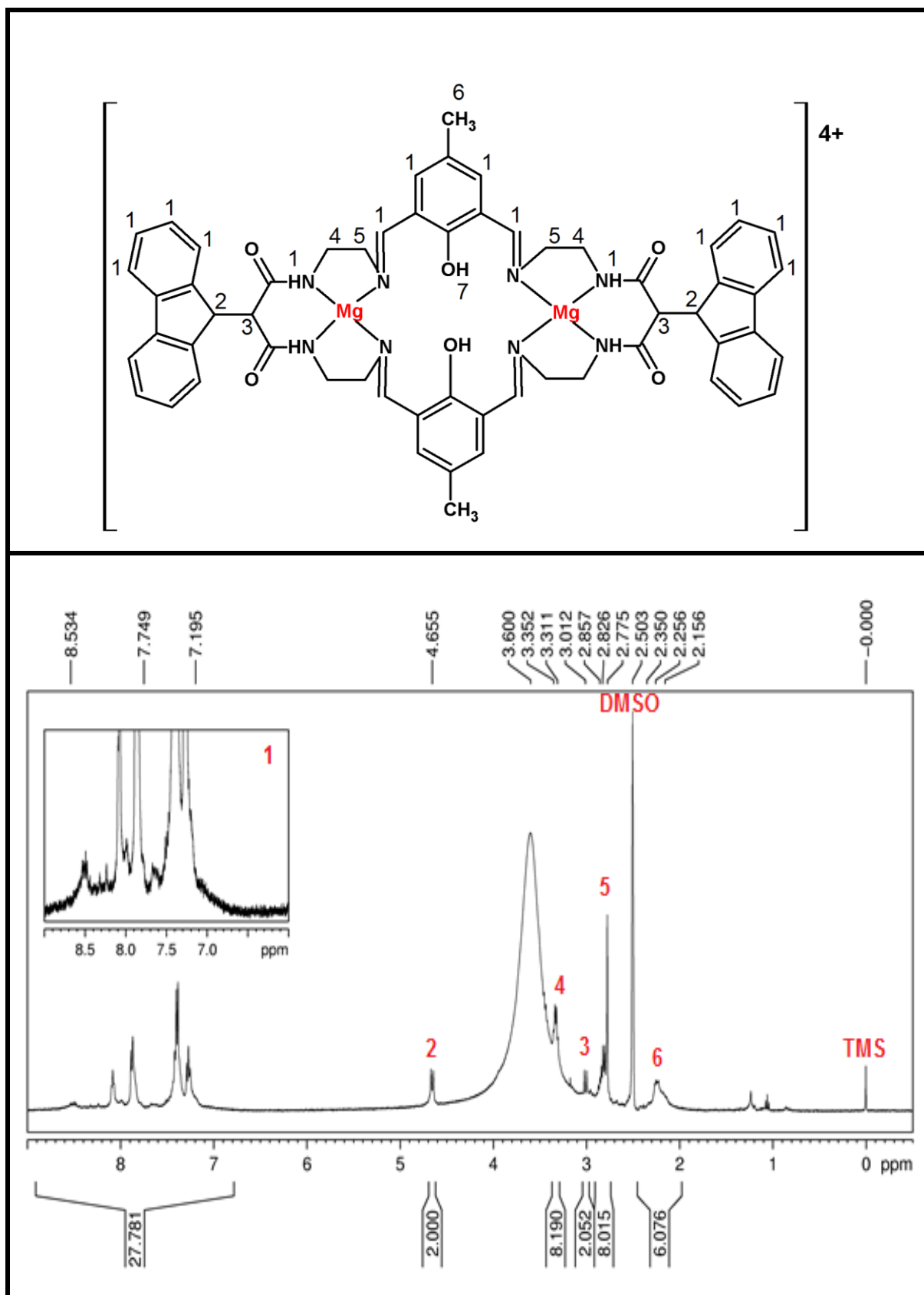


Figura 18. Espectro de  $^1H$ -RMN do complexo  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ . Solvente  $DMSO-d_6$ .

**Tabela 12.** Deslocamento químico, multiplicidade e integração dos sinais de  $^1\text{H}$ -RMN do ligante *DPy*.

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{H}$	Multiplicidade	Integração
2,599 – 3,171	6, 9	multiplete	5,091 (5H)
3,485 – 4,087	8	multiplete	4,184 (4H)
4,674	5	duplete	1,000 (1H)
7,169 – 7,240	3	multiplete	2,023 (2H)
7,306 – 7,361	2	multiplete	2,234 (2H)
7,417 – 7,503	1, 4	multiplete	3,942 (4H)
7,741 – 8,059	11, 12, 13, 14	multiplete	8,041 (8H)
8,272 – 8,636	7,10	multiplete	4,221 (4H)

**Tabela 13.** Deslocamento químico, multiplicidade e integração dos sinais de  $^1\text{H}$ -RMN do ligante *DOH*.

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{H}$	Multiplicidade	Integração
2,853	6	duplete	1,027 (1H)
3,465 – 3,721	8, 9	multiplete	7,958 (8H)
4,667	5	duplete	1,00 (1H)
6,844 – 6,888	11,12	multiplete	4,074 (4H)
7,191	3	triplete	2,101 (2H)
7,284 – 7,359	13, 14, 15	multiplete	6,362 (6H)
7,411	4	duplete	2,166 (2H)
7,833	1	duplete	2,177 (2H)
7,887	2	triplete	1,804 (2H)
8,390	10	singlete	1,712 (2H)

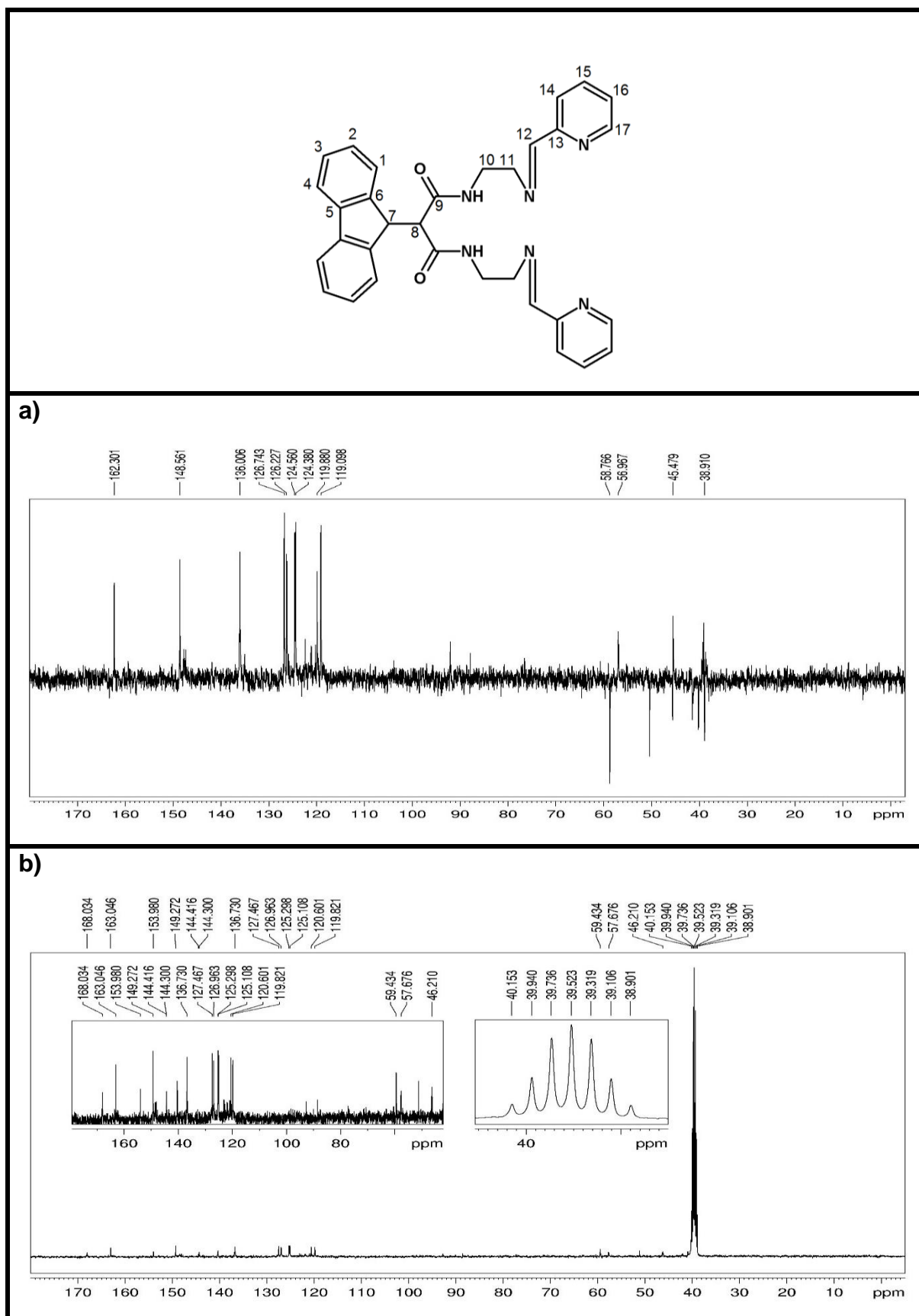
**Tabela 14.** Deslocamento químico, multiplicidade e integração dos sinais de ressonância no espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do complexo  $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ .

$\delta(\text{ppm})$	$^1\text{H}$	Multiplicidade	Integração
2,156 – 2,350	6	multiplete	5,891 (6H)
2,775 – 2,857	5	multiplete	8,015 (8H)
3,012	3	duplete	2,052 (2H)
3,311 – 3,352	4	multiplete	8,190 (8H)
4,655	2	duplete	2,00 (2H)
7,195 – 8,534	1	multiplete	27,781 (28H)

Nas **Figuras 17 e 18**, referentes ao ligante *DOH* e ao complexo  $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ , a ausência dos sinais com integração igual a 2 hidrogênios e deslocamentos químicos na região entre 7 e 9 ppm, referentes aos hidrogênios da ligação  $\text{O}-\text{H}_{\text{FENOL}}$  (nº 15 e 7, respectivamente), podem ser explicadas por troca do hidrogênio com deutério do solvente *DMSO- $d_6$*  utilizado [92,94-95].

#### 4.2.3 Ressonância magnética nuclear de carbono ( $^{13}\text{C}$ -RMN)

As análises de  $^{13}\text{C}$ -RMN podem ser observadas conforme ilustram as **Figura 19-21**, para *DPy*, *DOH* e  $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ , respectivamente. As **Tabelas 15-17** mostram os valores dos deslocamentos químicos dos sinais de ressonância nos espectros obtidos, com **(a)** e sem **(b)** *DEPT*135.

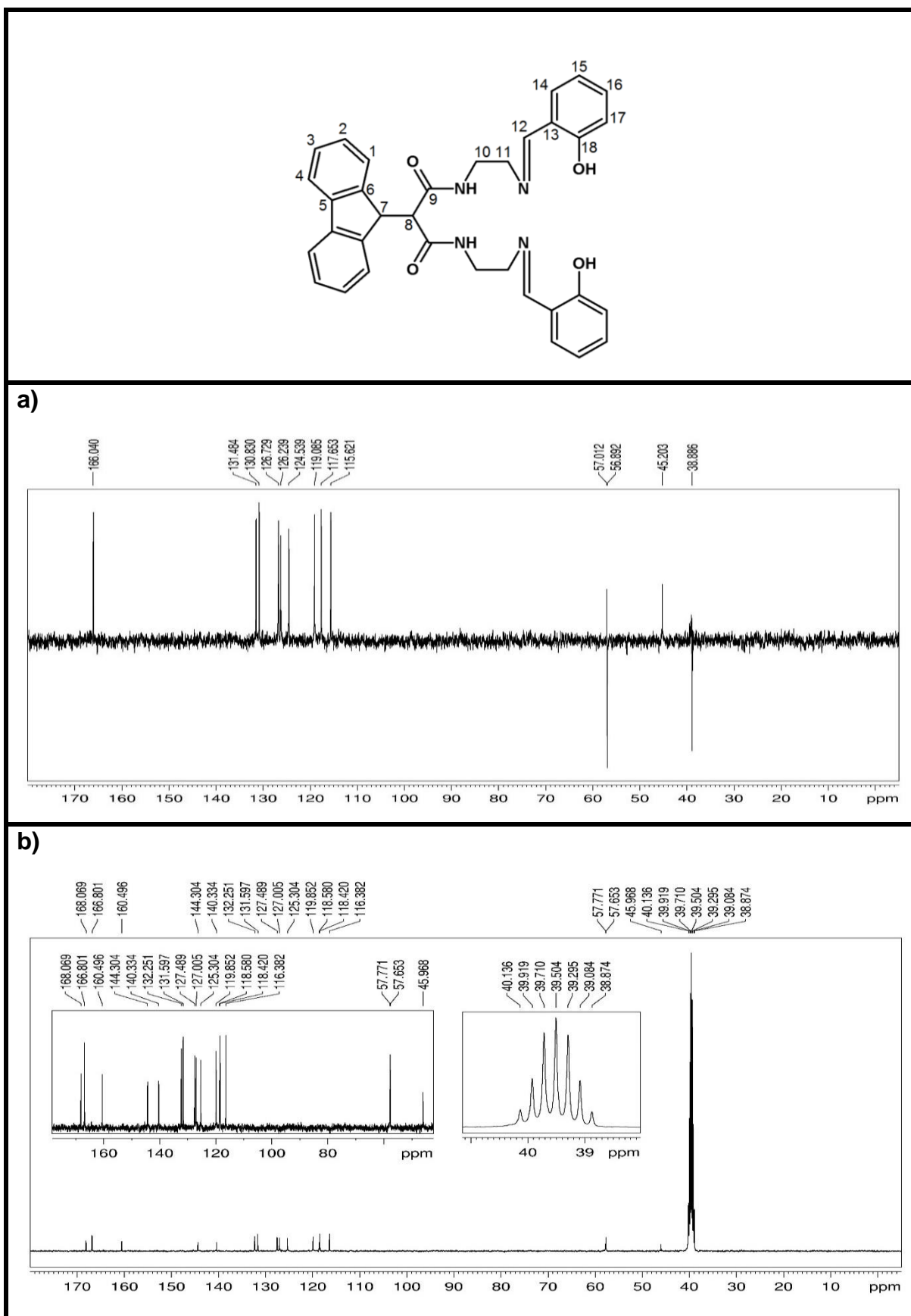


**Figura 19.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN do ligante DPy, com sinal ajustado referente ao solvente DMSO,  $\delta 39,5$ , em: **a)** com DEPT135; **b)** sem DEPT135.



**Tabela 15.** Deslocamentos químicos dos sinais de ressonância nos espectros **(a)** e **(b)** de  $^{13}\text{C}$ -RMN do ligante *DPy*, referente a **Figura 19**.

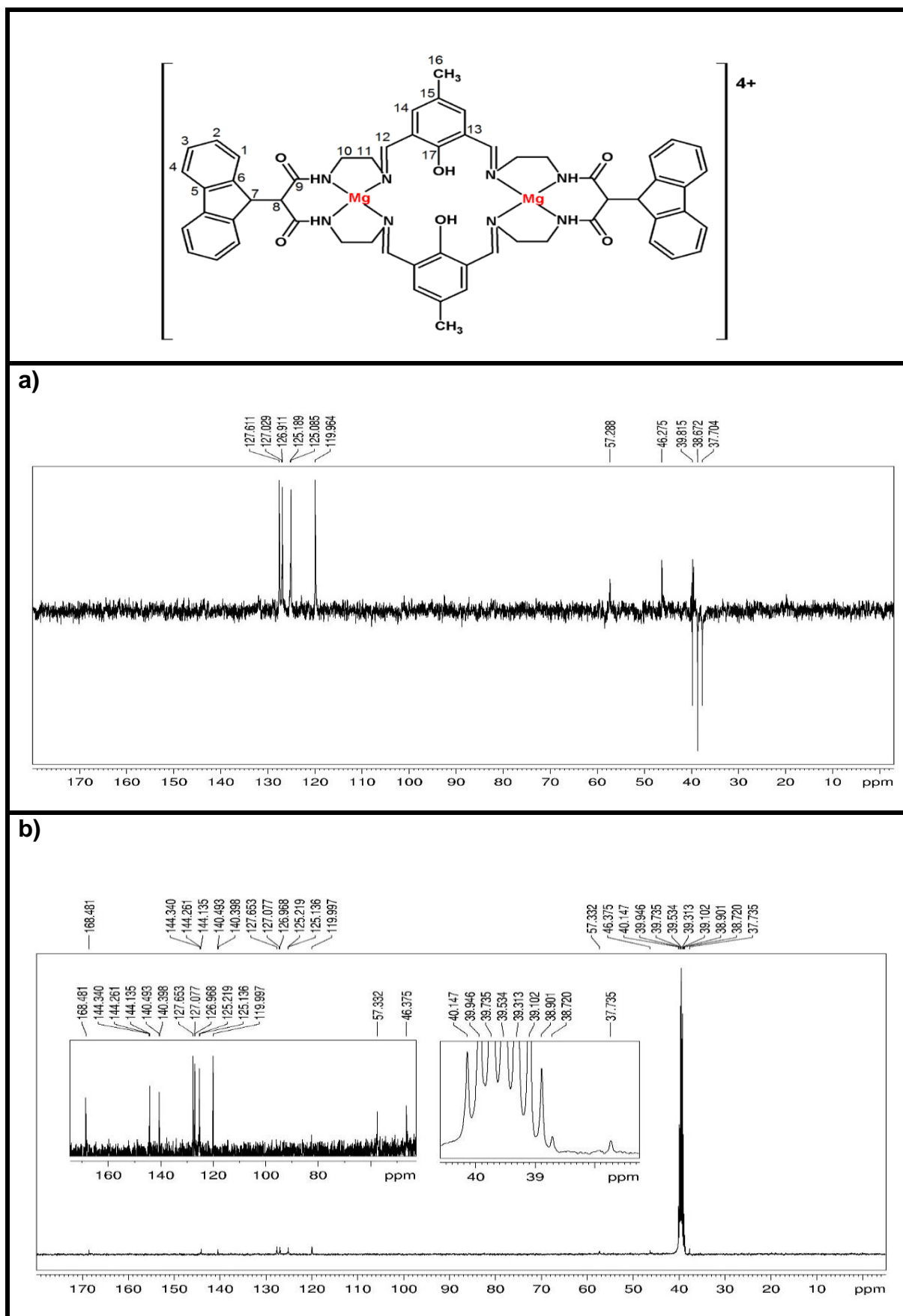
$^{13}\text{C}$	$\delta(\text{ppm})$ (a)	$\delta(\text{ppm})$ (b)
1	162,301	163,046
2	148,561	144,300
3	136,006	136,730
4	126,743	127,427
5	-	168,034
6	-	153,980
7	56,967	57,676
8	45,479	46,210
9	-	144,416
10	58,766	59,434
11	38,910	encoberto
12	119,098	119,821
13	-	149,272
14	126,227	126,963
15	124,560	125,298
16	124,380	125,108
17	119,880	120,601



**Figura 20.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN do ligante DOH, com sinal ajustado referente ao solvente DMSO,  $\delta_{39,5}$ , em: **a)** com DEPT135; **b)** sem DEPT135.

**Tabela 16.** Deslocamentos químicos dos sinais de ressonância nos espectros **(a)** e **(b)** de  $^{13}\text{C}$ -RMN do ligante *DOH*, referentes a **Figura 20**.

$^{13}\text{C}$	$\delta(\text{ppm})$ (a)	$\delta(\text{ppm})$ (b)
1	166,040	166,801
2	131,484	131,597
3	130,830	127,489
4	126,728	127,005
5	-	168,069
6	-	160,496
7	57,012	57,771
8	45,203	45,968
9	-	132,251
10	56,892	57,653
11	38,885	encoberto
12	115,620	116,382
13	-	144,304
14	126,239	125,304
15	124,539	119,852
16	119,085	118,580
17	117,653	118,420
18	-	140,334



**Figura 21.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN do ligante  $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ , com sinal ajustado referente ao solvente  $\text{DMSO}$ ,  $\delta 39,5$ , em: **a)** com  $\text{DEPT135}$ ; **b)** sem  $\text{DEPT135}$ .

**Tabela 17.** Deslocamentos químicos dos sinais de ressonância nos espectros **(a)** e **(b)** de  $^{13}\text{C}$ -RMN do complexo  $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ , referente a **Figura 21**.

$^{13}\text{C}$	$\delta(\text{ppm})$ (a)	$\delta(\text{ppm})$ (b)
1	127,611	127,653
2	127,029	127,007
3	126,911	126,968
4	125,189	125,219
5	-	144,430
6	-	168,481
7	57,288	57,332
8	46,275	46,375
9	-	144,135
10	39,815	encoberto
11	37,704	37,735
12	119,964	119,997
13	-	144,261
14	125,085	125,136
15	-	140,398
16	38,672	38,720
17	-	140,493

Os espectros com **(a)** e sem **(b)**  $\text{DEPT}135$  mostrado na **Figura 20** se diferem pelo fato dos carbonos quaternários não aparecerem no espectro **(a)** (carbonos 5, 6, 9, 13, 18), bem como os carbonos secundários possuírem sinal negativo **(a)** (carbonos 10 e 11) em comparação ao espectro **(b)**, que mostra todos os sinais, positivos [92,96]. A mesma configuração é apresentada na **Figura 19** e **Figura 21**, do ligante  $\text{DPy}$  e complexo  $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ , respectivamente, e nestas mesmas figuras podem ser observados sinais negativos, referentes à carbonos secundários, entre 50-40 ppm, além dos que já foram atribuídos aos compostos de interesse. Acredita-se então que tais sinais tenham sido observados devido aos solventes usados na síntese e na

análise de  $^{13}\text{C}$ -RMN, *EtOH* e *DMSO-d6*, respectivamente, que apresentam sinais nesta região.

Na **Figura 20**, referente ao ligante *DOH*, o sinal do carbono número 11 da estrutura não foi observado no espectro **(b)**, pois estaria na região entre 40-38 ppm (em zoom), que possui o sinal multiplete do solvente *DMSO* [92], e portanto está encoberto. O mesmo se observa nas **Figura 19(b)**, para o carbono número 11, e **Figura 21(b)**, para o carbono número 10, referente ao ligante *DPy* e complexo  $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ , respectivamente.

#### 4.2.4 Espectrometria de massas (EM)

Os ligantes foram ainda caracterizados por espectrometria de massas (EM) pelo modo positivo e negativo, onde a ionização foi obtida através de uma fonte *ESI* (ionizador por eletrospray). A **Tabela 18** ilustra a relação massa/carga ( $m/z$ ) dos picos obtidos de maior interesse, bem como sua atribuição tentativa com base nas demais caracterizações realizadas. As **Figura 22-25** mostram os espectros de massas dos mesmos, e ilustram os fragmentos propostos. A **Tabela 19** ilustra a relação  $m/z$  obtida experimentalmente e calculada através do programa *ChemDraw* (valores teóricos), para as 3 maiores abundâncias isotópicas.

**Tabela 18.** Relação massa/carga ( $m/z$ ) e atribuição tentativa dos picos obtidos nos espectros de massas dos compostos *DPy*, *DOH* e  $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ .

Ligantes	$m/z$ (experimental)	Atribuição	Modo	Figura
<i>DPy</i>	529,23	$[\text{DPy}]^-$	Negativo	25
<i>DOH</i>	559,53	$[\text{DOH}]^-$	Negativo	26
$[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$	961,43	$[\text{TOH}]^+$	Positivo	27
	209,95	$[\text{Mg}(\text{DADA})]^-$	Negativo	28
	982,99	$[\text{Mg}(\text{TOH})]^-$		

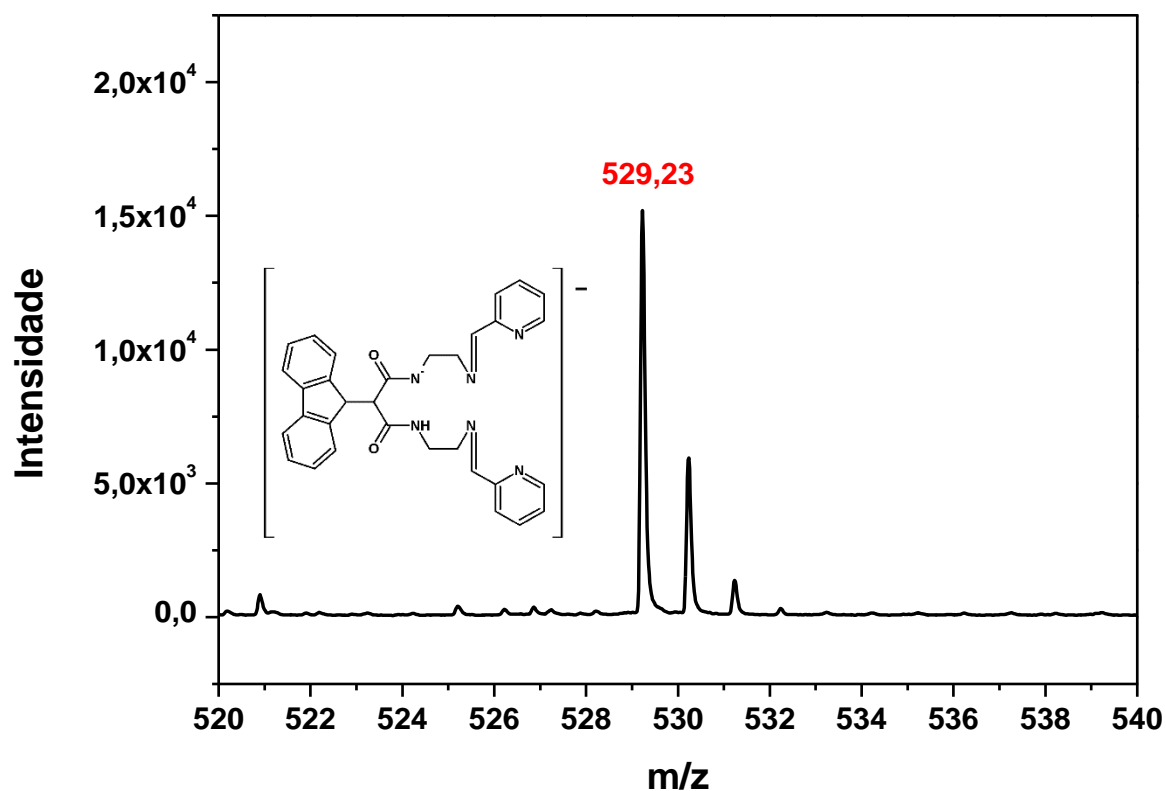


Figura 22. Espectro de massas do ligante *DPy*. ESI-(-)-HRMS.

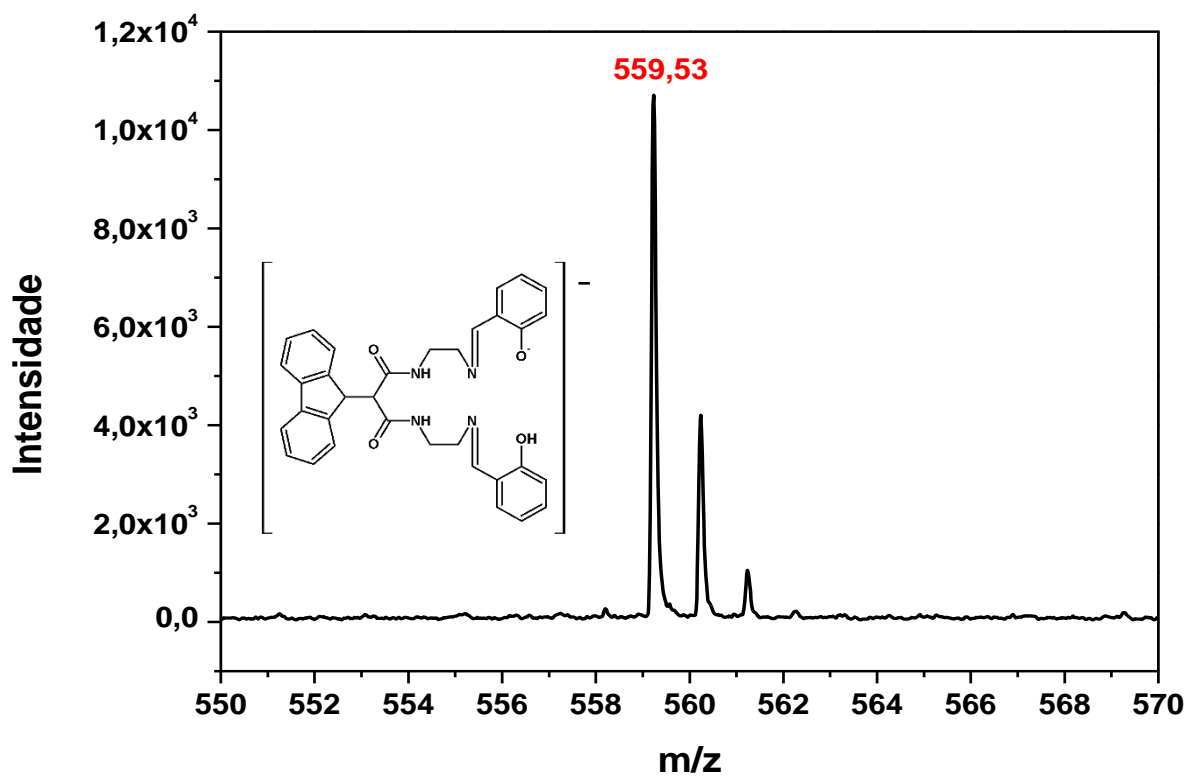


Figura 23. Espectro de massas do ligante *DOH*. ESI-(-)-HRMS.

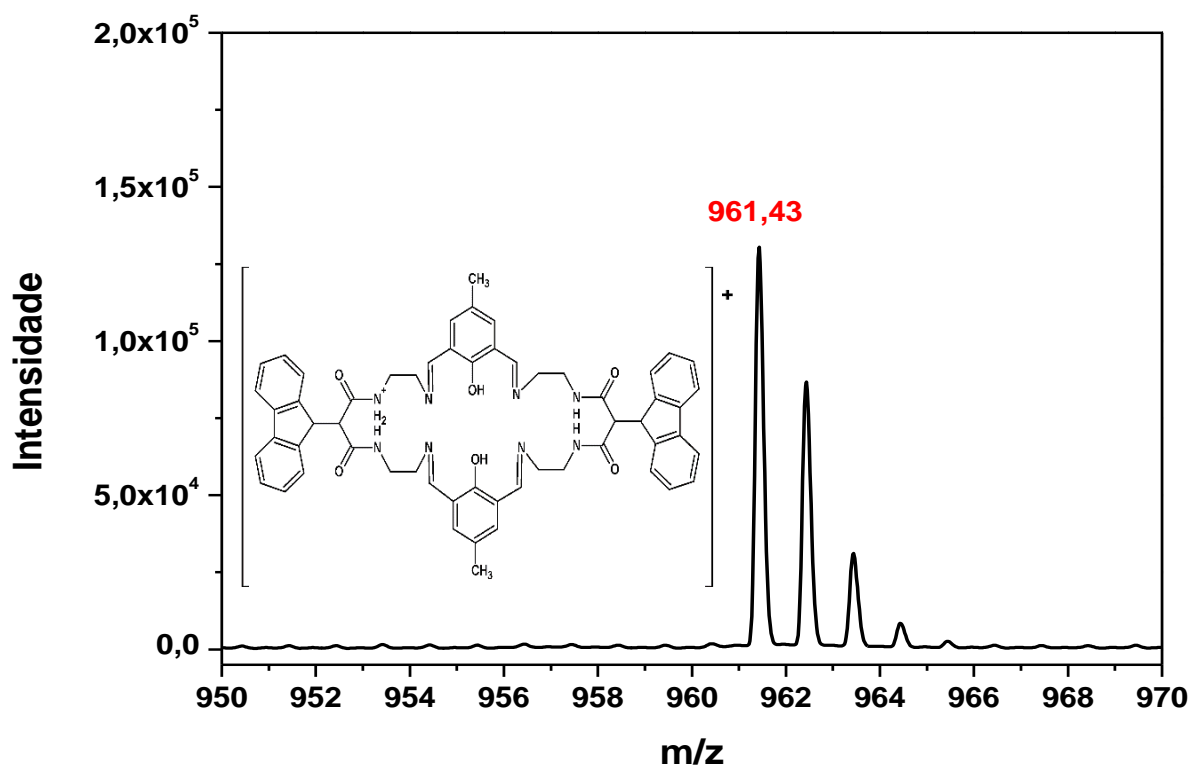


Figura 24. Espectro de massas do complexo  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ . ESI-(+)-HRMS.

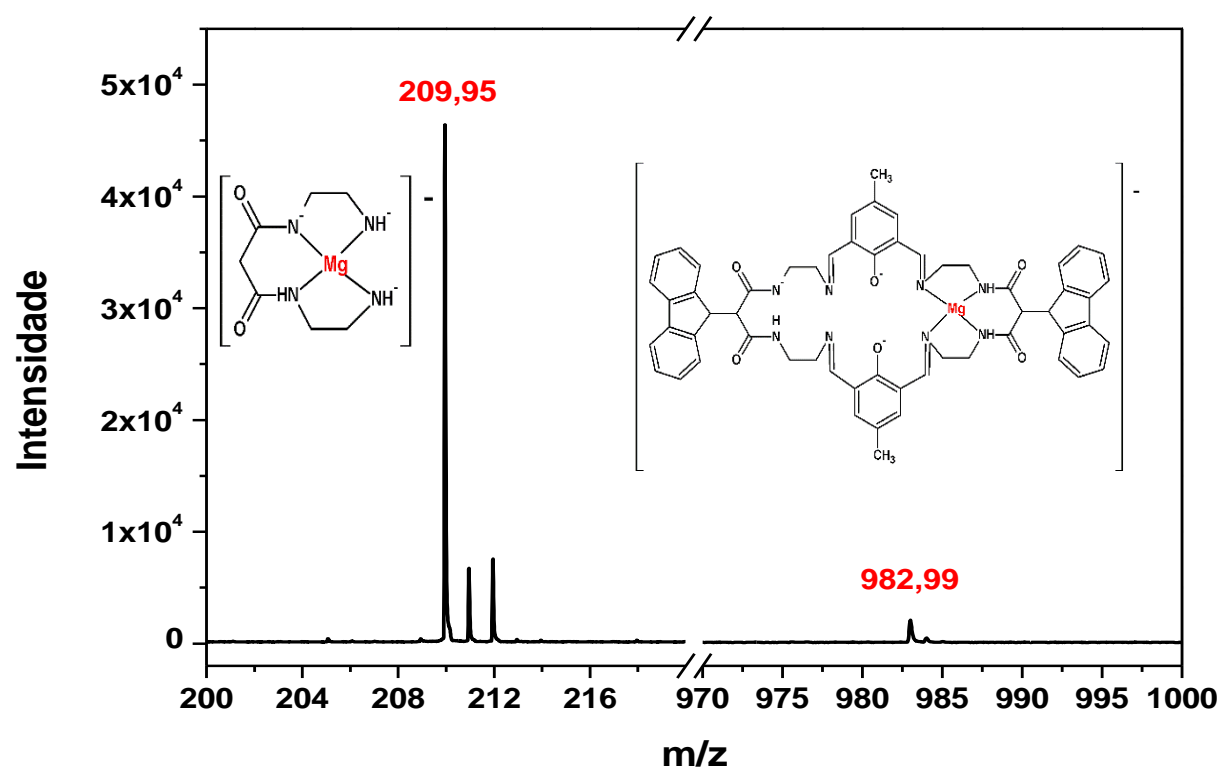


Figura 25. Espectro de massas do complexo  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ . ESI-(-)-HRMS.



**Tabela 19.** Comparação dos valores das relações  $m/z$  (massa/carga) dos fragmentos obtidos e calculados através do programa *ChemDraw*\*. (NO= não obtido)

Compostos	Atribuição	Fragmentos Experimentais (Calculados*) ( $m/z$ )
<i>DPy</i>	$[DPy]^-$	529,24 (529,24)
		530,24 (530,24)
		531,24 (531,24)
<i>DOH</i>	$[DOH]^-$	559,23 (559,23)
		560,24 (560,24)
		561,24 (561,24)
$[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$	$[TOH]^+$	961,44 (961,44)
		962,44 (962,44)
		963,45 (963,45)
	$[Mg(TOH)]^-$	NO (981,39)
		982,99 (982,40)
		983,99 (983,40)
	$[Mg(DADA)]^-$	209,95 (209,09)
		210,95 (210,09)
		211,95 (211,09)

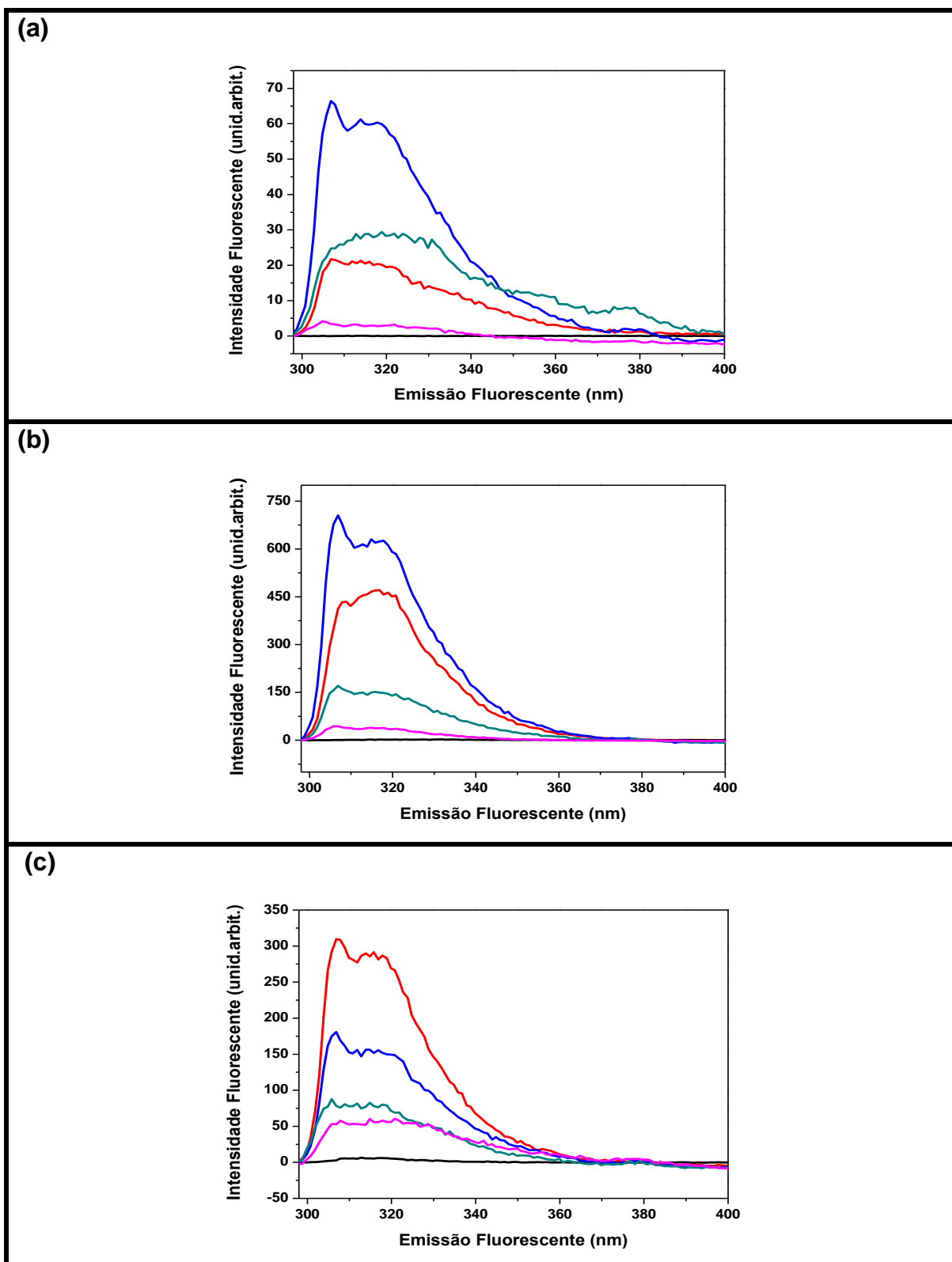
Os fragmentos detectados nos espectros de massas são, portanto, coerentes com as composições propostas para os compostos. O ligante *DPy* e *DOH* apresentaram sinais que foram atribuídos à seus fragmentos aniônicos com a máxima intensidade da varredura completa do espectrômetro; bem como, com relação ao complexo  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ , podemos observar um fragmento catiônico do ligante macrocíclico desmetalado, **Figura 24**, que comprova a sua formação; e no que diz respeito ao modo de coordenação desse complexo, o pico em 209,95 foi atribuído à um fragmento onde a proposta sugere a coordenação centrada entre os átomos de nitrogênio na cavidade diamidodiamino (*DADA*). Esta última informação será importante para às futuras discussões dos complexos de cobre(II) obtidos a partir do ligante *TOH*.

#### 4.2.5 Espectro eletrônico (UV-VIS) e espectro de emissão/excitação fluorescente

Nas **Figura 27-29** estão representados os espectros UV-VIS, realizadas em DMSO, e mostram o comprimento de onda máximo de absorção em 269, 262 e 278 nm; com absorvidades molares de 12.66, 42.20 e de  $29.07 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , para *DPy*, *DOH* e  $[\text{Mg}_2(\text{TOH})](\text{NO}_3)_4$ , respectivamente; o que indica, nos 3 casos, uma transição do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , observada em amidas [97].

Também foi atribuído bandas correspondentes às transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , observada em sistemas aromáticos; com absorvidade molar entre 8,0 e  $2,0 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [97]. A **Tabela 21** sumariza os valores de absorvidade molar e a atribuição tentativa das bandas do espectro dos respectivos compostos.

As Figuras citadas acima também mostram os espectros de emissão e excitação fluorescente dos respectivos compostos, em suas máximas intensidades, de acordo com um estudo prévio das concentrações dos mesmos, que pode ser observado na **Figura 26**. A **Tabela 20** sumariza os principais dados fotofísicos obtidos para os compostos.



**Figura 26.** Estudo da variação de concentração com relação à intensidade fluorescente do ligante *DPy* (a), *DOH* (b) e  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$  (c). Onde: **vermelho**  $[10^{-3}]$  mol L<sup>-1</sup>; **azul**  $[10^{-4}]$  mol L<sup>-1</sup>; **verde**  $[10^{-5}]$  mol L<sup>-1</sup>; **rosa**  $[10^{-6}]$  mol L<sup>-1</sup>; **preto**  $[10^{-7}]$  mol L<sup>-1</sup>. Slit 2,5 nm para ambas as fendas.  $\lambda_{exc} = 277,96$  nm.

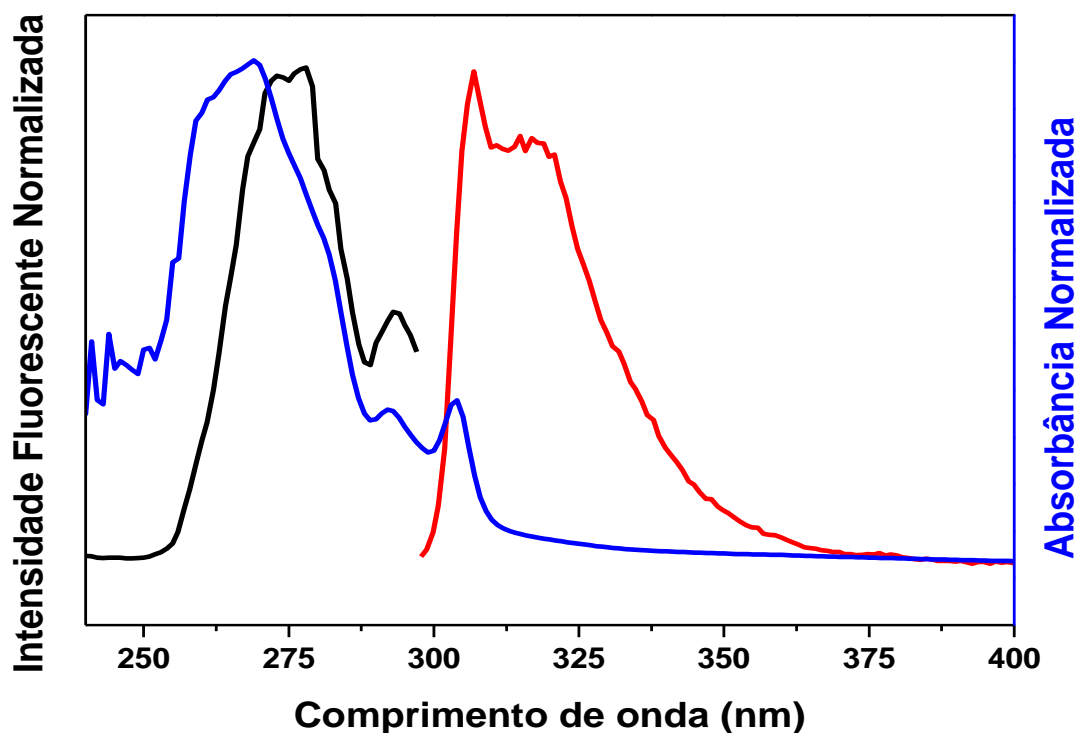


Figura 27. Relação do espectro de absorção UV-VIS (azul), com os espectros de emissão fluorescente (vermelho) [10  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ], e excitação fluorescente (preto) [10  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ], do ligante *DPy*. ( $\lambda_{\text{exc}}$ : 277,96 nm;  $\lambda_{\text{em}}$ : 306,87 nm)

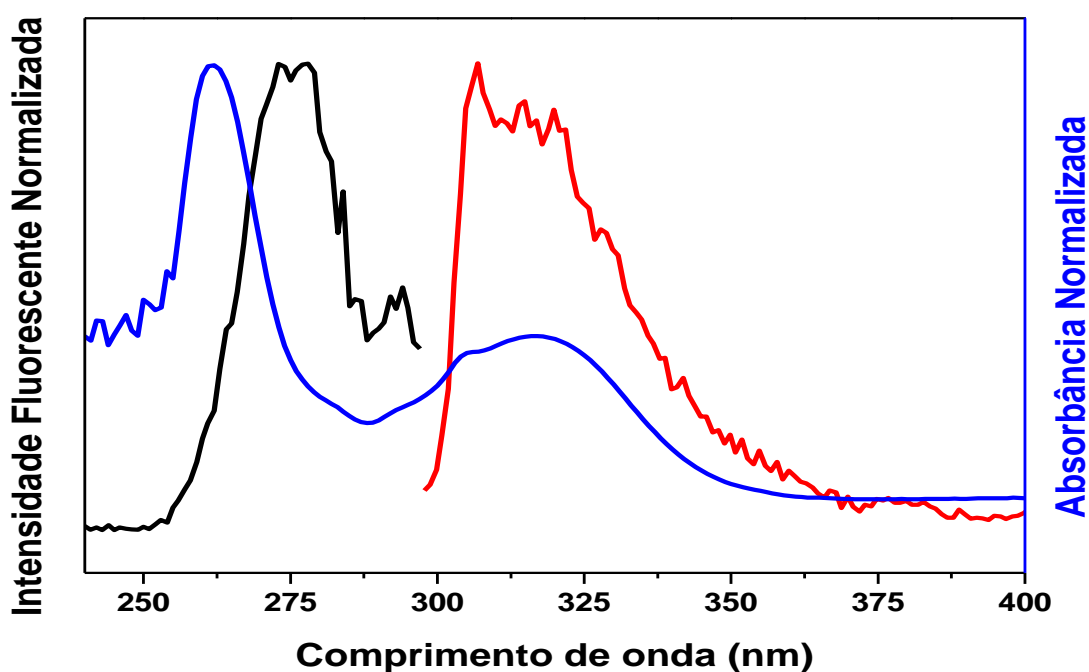
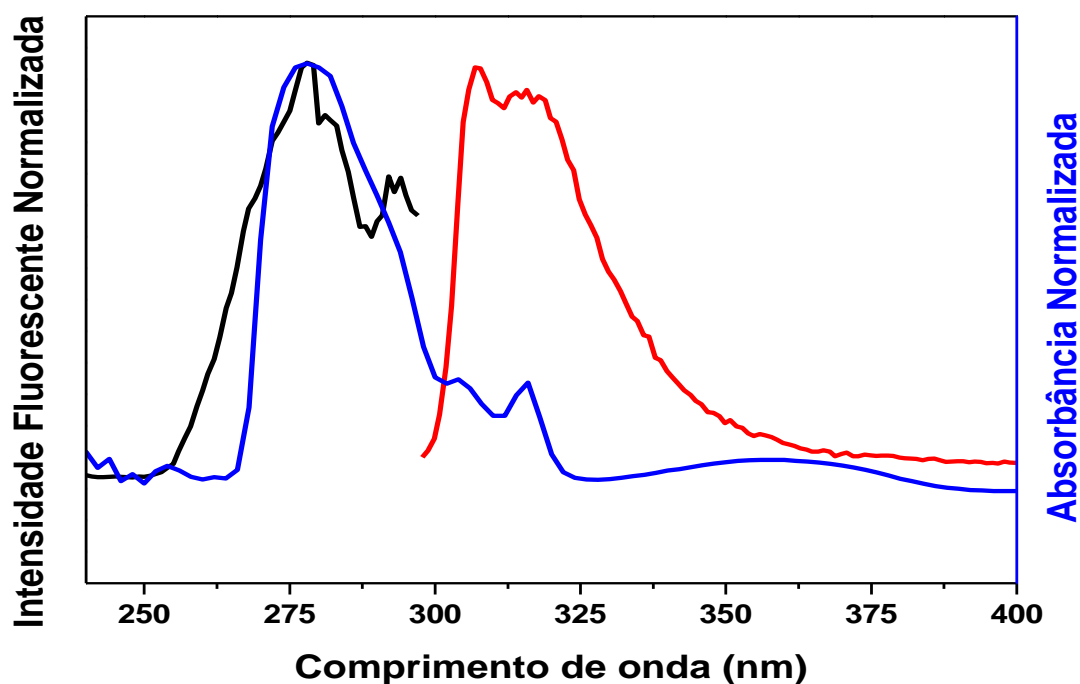


Figura 28. Relação do espectro de absorção UV-VIS (azul), com os espectros de emissão fluorescente (vermelho) [10  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ], e excitação fluorescente (preto) [10  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ], do ligante *DOH*. ( $\lambda_{\text{exc}}$ : 277,96 nm;  $\lambda_{\text{em}}$ : 306,87 nm)



**Figura 29.** Relação do espectro de absorção UV-VIS (azul), com os espectros de emissão fluorescente (vermelho) [0,1 mmol L<sup>-1</sup>], e excitação fluorescente (preto) [0,1 mmol L<sup>-1</sup>], do complexo  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ . ( $\lambda_{exc}$ : 277,96 nm;  $\lambda_{em}$ : 306,87 nm)

**Tabela 20.** Dados fotofísicos dos compostos *DPy*, *DOH* e  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ .

	<i>DPy</i>	<i>DOH</i>	$[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$
<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	[10 <sup>-5</sup> ]	[10 <sup>-5</sup> ]	[10 <sup>-4</sup> ]
<b>Rendimento Quântico (<math>\phi</math>)</b>	0,115	0,012	0,052
<b>Tempo de vida no estado excitado (ns)</b>	2,5 ± 0,2	1,5 ± 0,6	-
<b><math>\lambda_{absorção}</math> (nm)</b>	269,00	262,00	278,00
<b><math>\lambda_{excitação}</math> (nm)</b>	277,96	277,96	277,96
<b><math>\lambda_{emissão}</math> (nm)</b>	306,87	306,87	306,87
<b>Deslocamento Stokes (nm)</b>	28,91	28,91	28,91

**Tabela 21.** Atribuição tentativa e valores de absortividade molar das bandas do espectro UV-VIS de *DPy*, *DOH*, e  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ .

<i>DPy</i>	Banda (nm)		$\epsilon$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Atribuição [97]
	1	269	12658	$\pi - \pi^*$ (amida)
	2	276	10132	$\pi - \pi^*$ (amida)
	3	281	8369	$\pi - \pi^*$ (aromático)
	4	292	4138	$\pi - \pi^*$ (aromático)
	5	304	4010	$\pi - \pi^*$ (aromático)
<i>DOH</i>	Banda (nm)		$\epsilon$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Atribuição [97]
	1	262	42200	$\pi - \pi^*$ (amida)
	2	305	16166	$\pi - \pi^*$ (amida)
	3	316	17681	$\pi - \pi^*$ (amida)
	4	413	2217	$\pi - \pi^*$ (aromático)
$[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$	Banda (nm)		$\epsilon$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Atribuição [97]
	1	278	29066	$\pi - \pi^*$ (amida)
	2	292	9754	$\pi - \pi^*$ (aromático)
	3	304	9519	$\pi - \pi^*$ (aromático)
	4	316	5048	$\pi - \pi^*$ (aromático)
	5	356	2352	$\pi - \pi^*$ (aromático)

Podemos notar que o comprimento de onda de emissão é maior (menor energia) em comparação ao comprimento de onda de excitação fluorescente. Isso se deve ao Deslocamento Stokes, que ocorre nos fenômenos de fluorescência em sistemas moleculares [1,4]. O tempo no estado excitado de uma molécula é finito e da ordem de picossegundos a nanossegundos (no caso da fluorescência). Quando a molécula retorna ao estado fundamental, pode fazê-lo emitindo ou não, luz. Isto ocorre, porque existem muitos processos de desativação (perda de energia) da molécula, através de relaxação vibracional, conversões internas e externas, cruzamento intersistemas, que são, em geral, ligeiramente mais rápidos do que a emissão fluorescente.

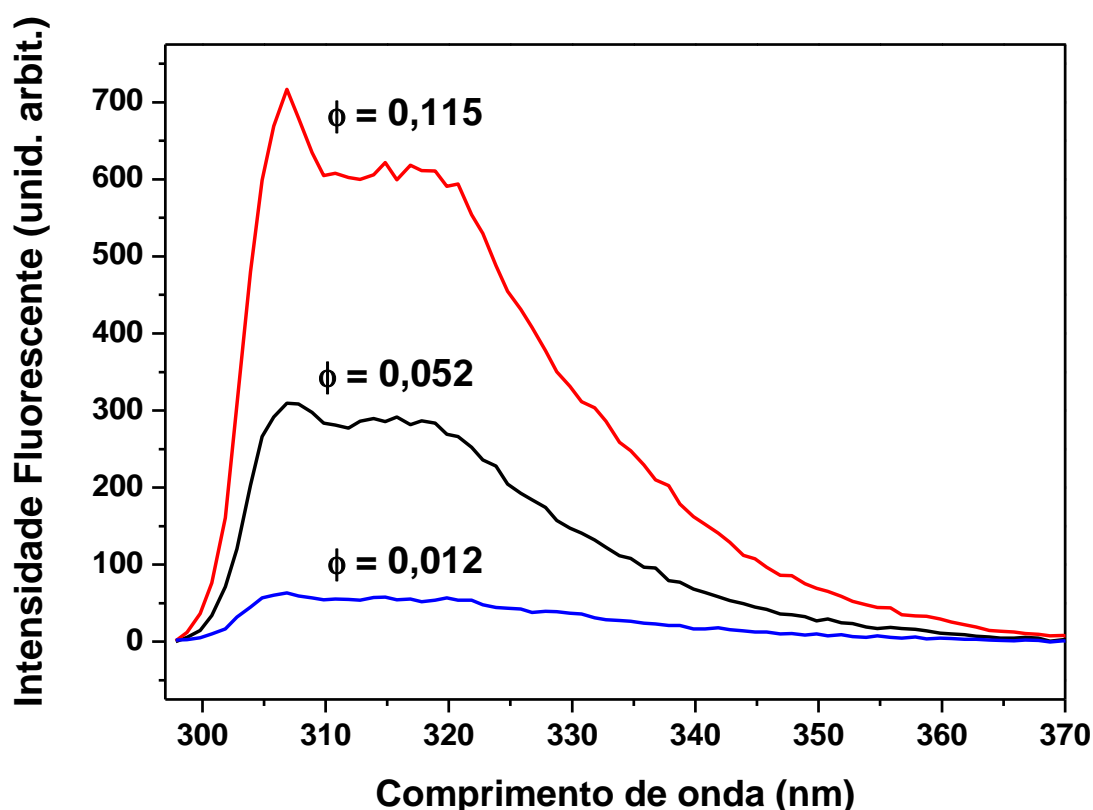
Portanto, para que a fluorescência seja observada, a molécula, uma vez excitada, precisa retornar ao estado fundamental (transição  $S_1 \rightarrow S_0$ , onde  $S_1$  e  $S_0$  correspondem ao primeiro estado excitado singlete e estado fundamental singlete, respectivamente), com emissão de luz, mais rapidamente do que os processos de relaxação ocorrem. No entanto, mesmo havendo emissão fluorescente, sempre ocorrerá perda de energia para o meio, através dos mecanismos relatados, justificando um comprimento de onda de emissão maior, ou seja, de menor energia, quando comparado ao comprimento de onda de excitação fluorescente, e esse fenômeno é chamado Deslocamento Stokes [1-5,98]. Como podemos observar na **Tabela 20**, os sistemas estudados exibiram deslocamentos menores que 30 nm. Todos os ligantes analisados mostraram perfis de absorção, excitação e emissão muito parecidos e característicos do fluoróforo fluoreno [39,99].

Os espectros de absorção *UV-VIS* apresentados nas **Figura 27-29**, foram realizadas com o mesmo solvente, no caso *DMSO*, para que as interferências observadas fossem mínimas e pudéssemos comparar os espectros de absorção *UV-VIS* e excitação fluorescente. Neste caso, os máximos de absorção e excitação apresentaram uma diferença muito pequena, o que nos permite supor que o mesmo estado excitado participe nos dois eventos ópticos.

A **Tabela 20** traz os dados de rendimento quântico dos compostos; essas medidas foram obtidas através do uso de um padrão quântico, e como já foi mencionado, a escolha do padrão quântico é de extrema importância para que erros nos cálculos sejam atenuados, como por exemplo, ser estável em solução, ter espectros de excitação e emissão fluorescente na mesma região da amostra de interesse, que não podem apresentar sobreposições [15,18]. Desta forma, o padrão usado nas análises de rendimento quântico deste trabalho foi uma solução aquosa de tirosina, que apresenta faixa de excitação fluorescente em 250-280 nm, e emissão fluorescente em 290-340; com um rendimento quântico conhecido de 0,13 à 23° C. Portanto, este padrão, embora não apresente um rendimento quântico muito alto, é o ideal para os sistemas de interesse apresentados, e apresenta as exigências mínimas consideráveis para um bom padrão.

As medidas de absorbância e emissão fluorescente foram realizadas controlando-se a temperatura em 23° C, conforme o padrão exigia, e ajustando-se as

concentrações para máximos de absorbância entre 0,0980 à 0,100, pois em concentrações baixas a luz incidente é atenuada ao longo da cubeta, no entanto, em concentrações onde a Absorbância é superior à 0,1 uma parte significativa da luz incidente pode ser absorvida antes de chegar ao ponto em que a fluorescência é observado pelo detector, neste caso o meio da cubeta (efeito de filtro interno), e outra parte significativa da luz emitida também pode ser reabsorvida antes desta sair da cubeta (efeito de filtro interno secundário), levando, possivelmente, a um decréscimo da intensidade de fluorescência, e portanto interferindo nos valores fotoluminescentes reais [3]. Os baixos rendimentos quânticos refletem a elevada flexibilidade dos ligantes que é acompanhada de um grande números de modos vibracionais, contribuindo para os mecanismos de desativação não-radiativa (**Figura 33**).

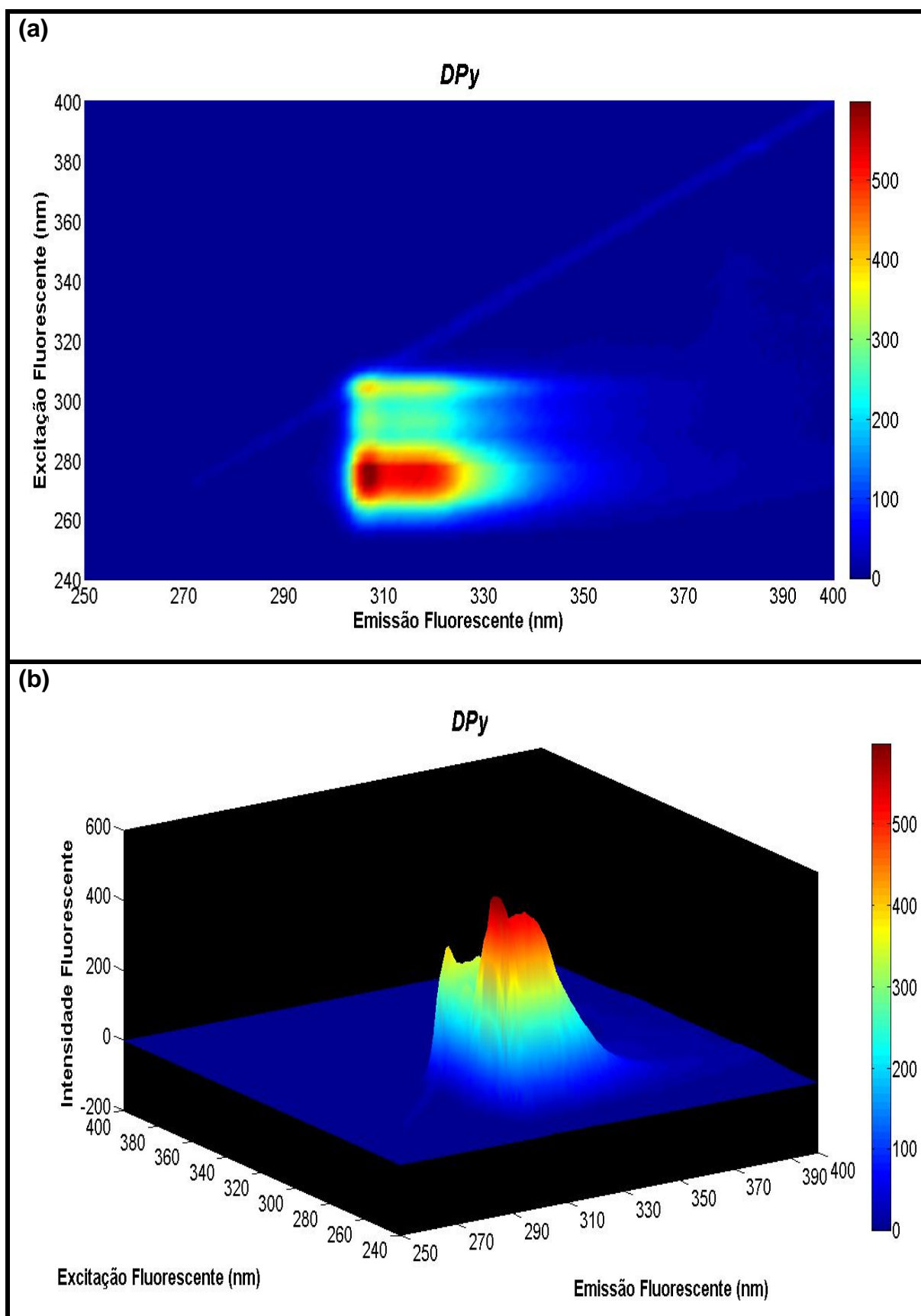


**Figura 30.** Espectro de emissão dos compostos *DPy* (**vermelho**),  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$  (**preto**) e *DOH* (**azul**), com seus respectivos valores de rendimento quântico ( $\phi$ ). Slit 2,5 nm para ambas as fendas.

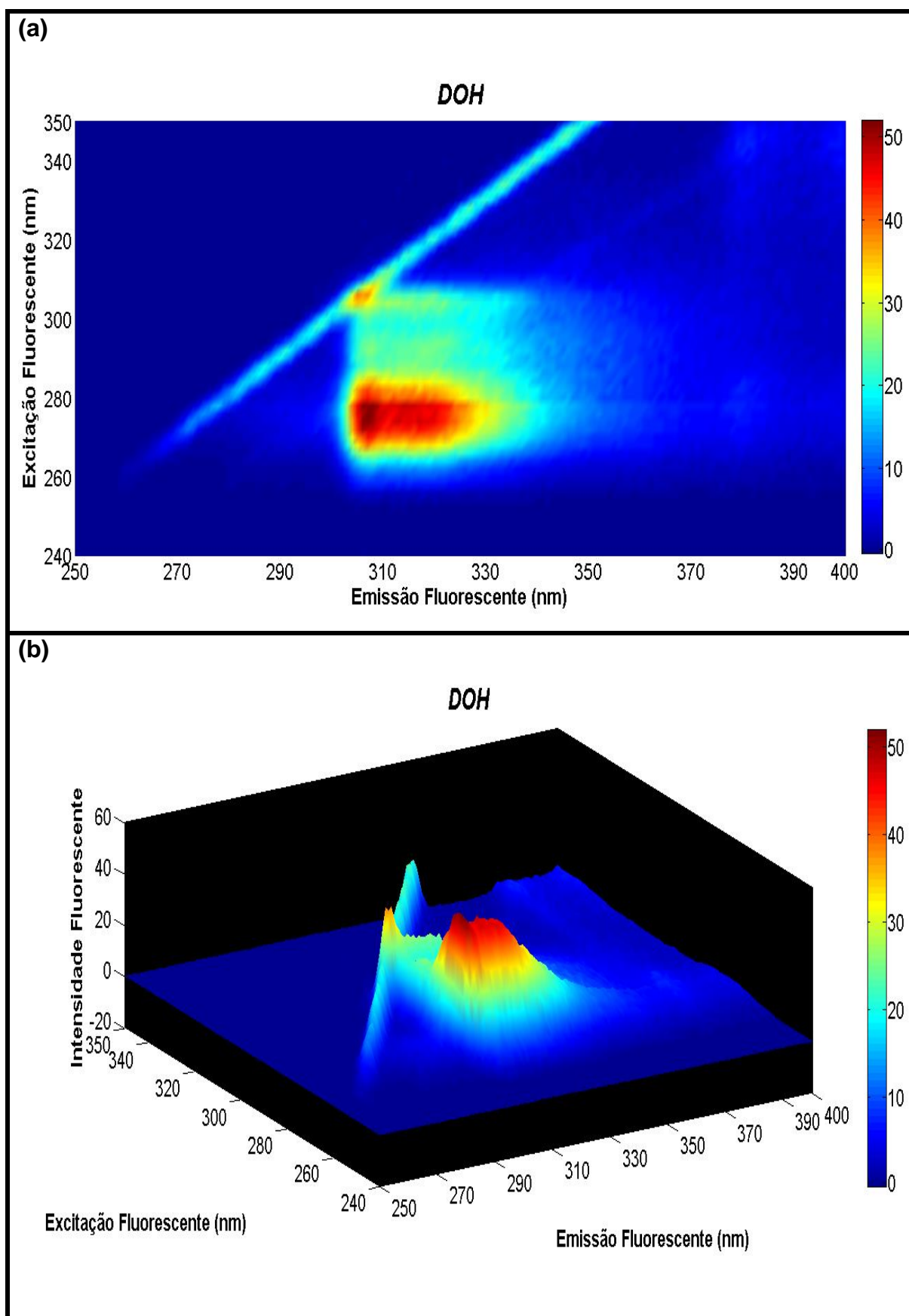


Além dos cálculos de rendimento quântico, foram realizadas medidas para estimar o tempo de vida no estado excitado para os ligantes *DPy* e *DOH*, esses foram medidos excitando os compostos em 390 nm usando um laser de 120 fs, com repetição de 1 kHz, onde o decaimento em função do tempo foi obtido com um detector de silício com resposta temporal mínima de 0,7 ns; sendo o tempo obtido através da deconvolução da resposta do detector e do sinal da fluorescência. Devido a eficiência quântica de fluorescência do *DOH* ser da ordem de 1%, estima-se que seu resultado não tenha uma boa precisão tanto quanto o obtido para o ligante *DPy*. A **Tabela 20** sumariza os tempos de vida no estado excitado encontrados para os ligantes, onde pode-se notar que para o ligante *DPy* esse tempo é ligeiramente maior em relação ao *DOH*, o que justifica o maior rendimento quântico e maior intensidade fluorescente como mostra a **Figura 30**.

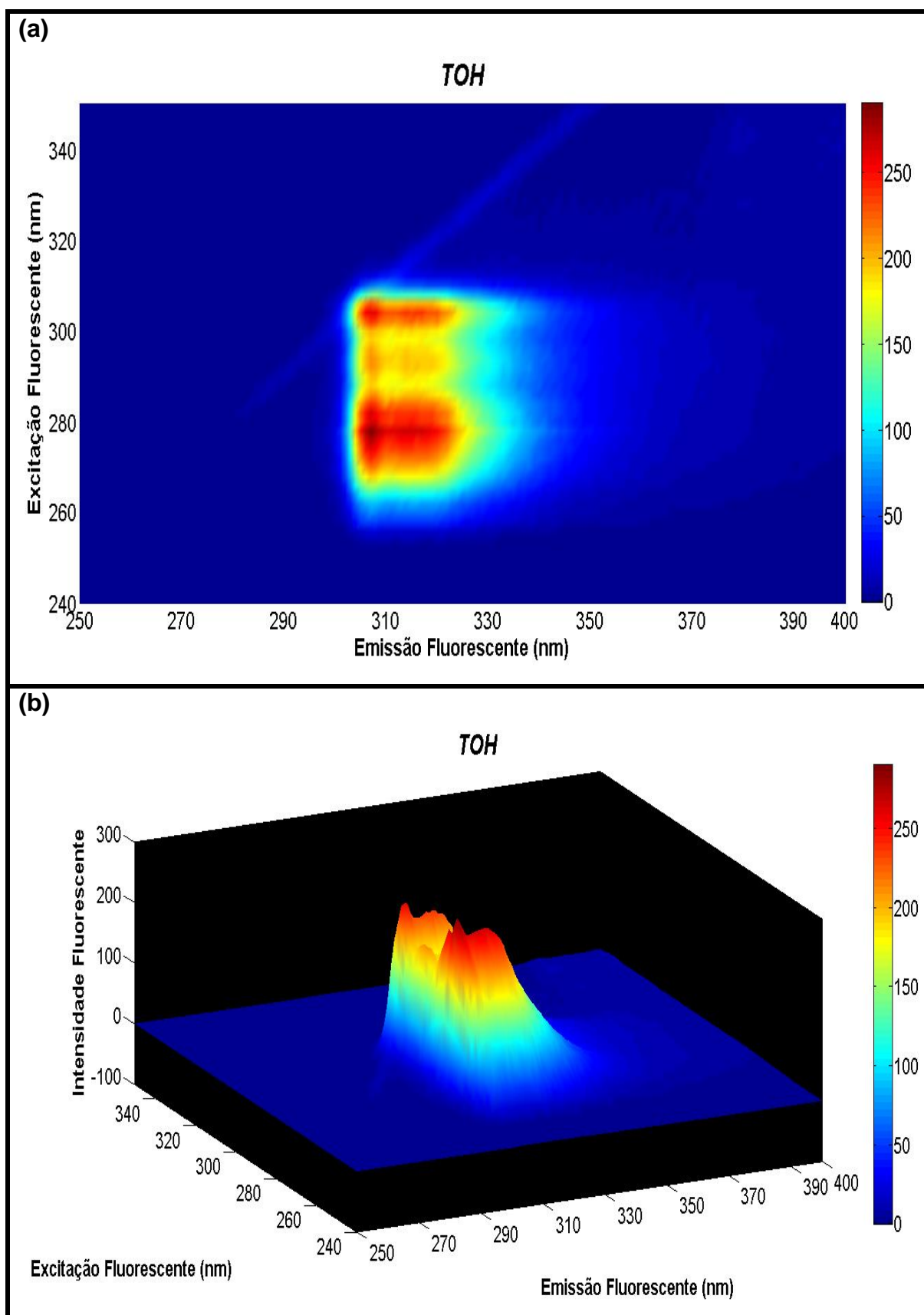
É interessante observar que o ligante macrocíclico *TOH*, preparado pelo método *template*, mantém sua luminescência mesmo coordenado ao íon magnésio. Considerando-se o mecanismo de desativação não-radiativa comumente operante e que se baseia na transferência de elétrons fotoinduzida, este resultado é coerente com a ausência de outros estados de oxidação acessíveis para o íon de magnésio. As **Figura 31-33** mostram os espectros de emissão dos compostos em **(a)** contorno e em **(b)** tridimensional (3D), onde observa-se que a banda de emissão fluorescente pode ser gerada a partir de três valores diferentes de excitação sendo a mais intensa em 277,96 nm (próximo ao máximo de absorção em 280 nm), que foi usada para obter o espectro de emissão 2D, para ambos os sistemas.



**Figura 31.** Espectro de emissão fluorescente do ligante *DPy*, ilustrado em contorno (a) e tridimensional (b). Slit 2,5 nm para ambas as fendas.



**Figura 32.** Espectro de emissão fluorescente do ligante *DOH*, ilustrado em contorno (a) e tridimensional (b). Slit 2,5 nm para ambas as fendas.



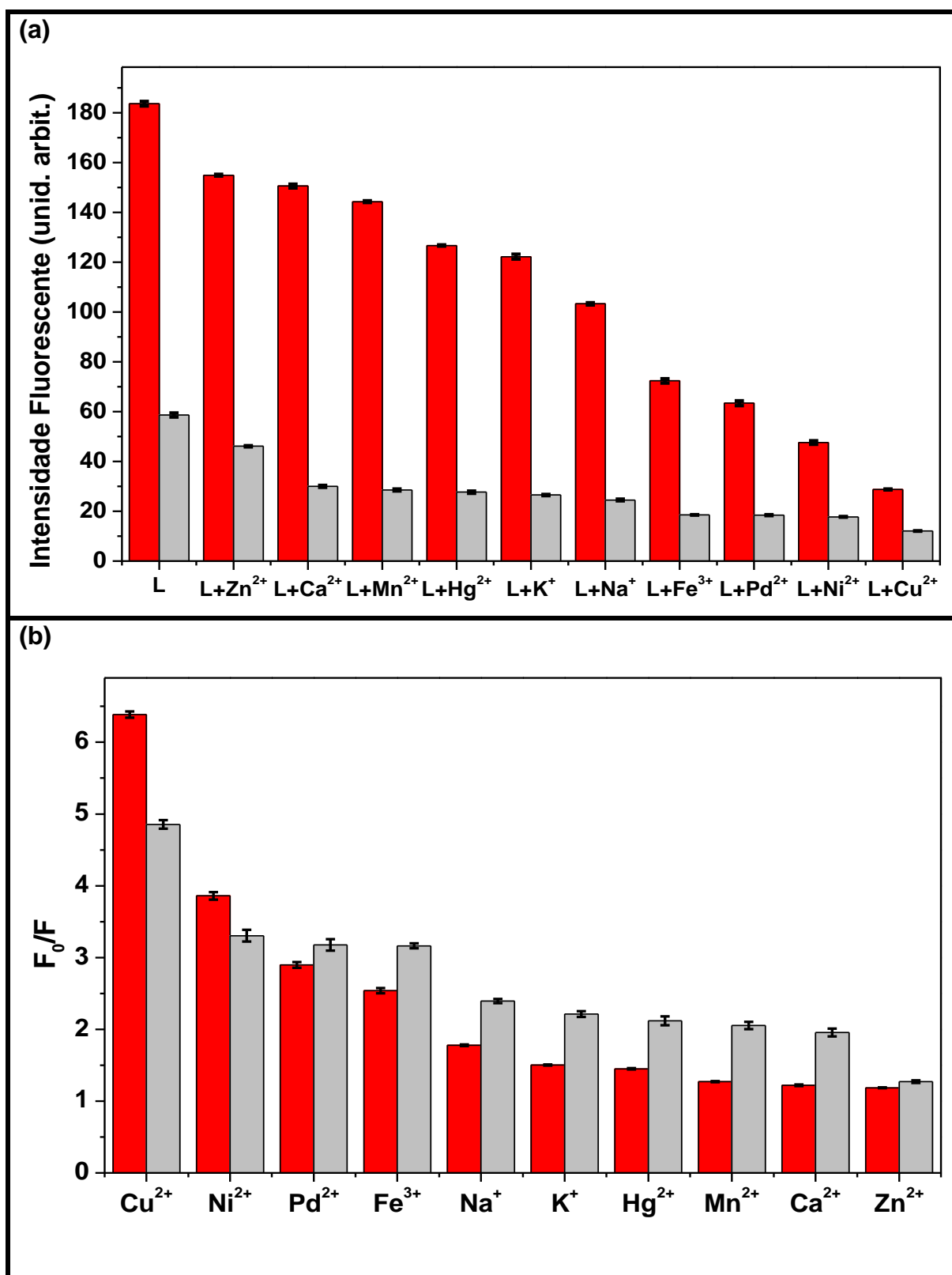
**Figura 33.** Espectro de emissão fluorescente do complexo  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ , ilustrado em contorno (a) e tridimensional (b). Slit 2,5 nm para ambas as fendas.

É importante salientar que segundo Lakowickz [4], um dos principais agentes supressores em medidas de fluorescência é o oxigênio molecular; portanto, dependendo da investigação realizada frequentemente é necessário a remoção do oxigênio dissolvido [100-103] para a obtenção de rendimentos quânticos melhores. Isso é devido ao fato da ocorrência de processos físicos, em geral colisionais, envolvendo o fluoróforo no estado excitado e moléculas supressoras. Se o fluoróforo no estado excitado colide com uma molécula de oxigênio pode retornar ao estado fundamental sem emissão de luz; isso porque o coeficiente de difusão do oxigênio em água a 25° C é  $2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , e mesmo que o fluoróforo tenha um tempo de vida no estado excitado de poucos nanosegundos, a distância média de difusão pode ser o suficiente para a uma supressão eficiente.

#### 4.2.6 Investigação para a detecção seletiva de íons metálicos

A fluorimetria, que é a técnica da espectroscopia de fluorescência, possui dois métodos de análise para sistemas inorgânicos [1]: *direto*, que corresponde ao aumento da fluorescência (“efeito CHEF”, do inglês *Chelation Enhanced Fluorescence effect*) ou *indireto*, onde observa-se a diminuição ou supressão da fluorescência (“efeito CHEQ”, *Chelation Enhancement Quenching effect*) após a interação do analito com um agente complexante [81]. Em razão das propriedades luminescentes apresentadas pelos ligantes, um dos objetivos deste trabalho foi a investigação do potencial seletivo dos ligantes preparados para a detecção de cátions metálicos [57,104-118]. A **Figura 34** mostra o efeito de alguns cloretos de metais de transição e de íons de metais alcalinos/alcalinos terrosos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) na fotoluminescência dos ligantes *DPy* ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e *DOH* ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) em *DMSO*.

Nos gráficos pode-se observar supressão gradual da intensidade fluorescente para ambos os sistemas na presença dos íons. Porém, para o ligante *DPy* a diminuição na intensidade fluorescente é mais acentuada, tornando-o um sistema mais interessante para possíveis aplicações analíticas.



**Figura 34.** (a) Intensidade fluorescente do ligante *DPy* (vermelho) e *DOH* (cinza) na presença dos diversos íons (onde L corresponde ao respectivo ligante indicado pela coloração); (b) Relação das intensidades de fluorescência na ausência ( $F_0$ ) e na presença ( $F$ ) dos diversos íons.

O efeito de supressão da intensidade fluorescente pode ser descrito pela **Equação 11** de Stern-Volmer [3-4]

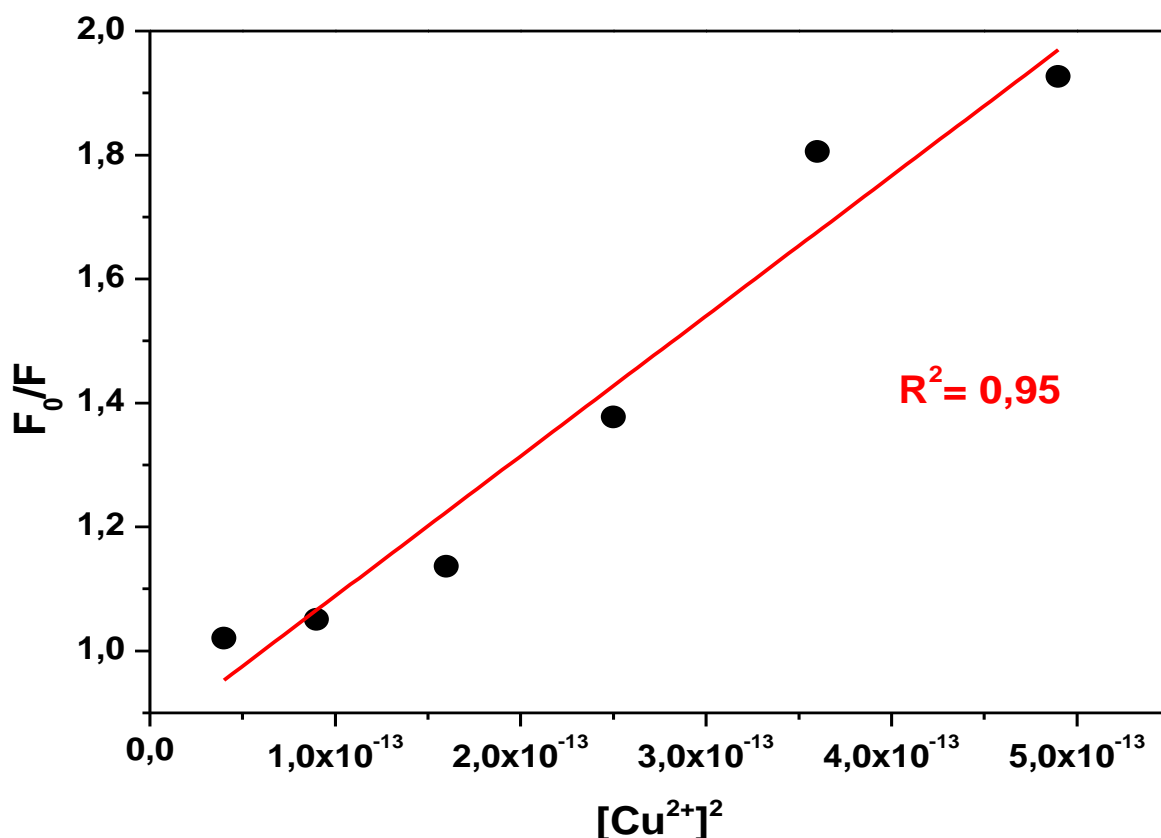
$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_q\tau_0[Q]^x = 1 + K_{SV}[Q]^x \quad (11)$$

**onde:**  $F_0$  = intensidade fluorescente na ausência do agente supressor;  $F$  = intensidade fluorescente na presença do agente supressor;  $k_q$  = constante bimolecular de supressão (representa a eficiência de supressão);  $\tau_0$  = tempo de vida no estado excitado na ausência do agente supressor;  $[Q]$  = concentração do agente supressor;  $x = 1$  ou  $2$ ;  $K_{SV}$  = constante de supressão de Stern-Volmer (representa afinidade ligante-metal).

Os dados de supressão de Ster-Volmer são comumente plotados em um gráfico, onde a razão  $F_0/F$  é esperada para ser linearmente dependente da concentração do agente supressor, neste caso, íons cobre(II) em relação ao sensor *DPy* [4]. A linearidade do gráfico de Ster-Volmer nesta configuração (**Equação 11**) é um indicativo de que a estequiometria, ou seja, a proporção metal:ligante é 1:1, onde o sensor está igualmente acessível ao agente supressor. Porém, às vezes, observa-se um comportamento não linear no gráfico de “ $F_0/F$  vs [supressor]”, e nesses casos é frequente a proporção metal:ligante de 2:1. Em ambos os casos, espera-se um coeficiente linear unitário.

#### Figura 35 A

**Figura 35** mostra o comportamento observado para o ligante *DPy* e sugere uma estequiometria 2:1 (metal:ligante) para a interação com íons cobre(II), os pontos do gráfico são as médias de medidas em triplicata. Seu intercepto não é igual a 1, assim, o método fornece apenas uma constante de supressão ( $K_{SV}$ ) aproximada. A constante  $K_{SV}$  indica a afinidade entre o ligante e o agente supressor, neste caso *DPy* e íons  $Cu^{2+}$ . Portanto, altos valores de  $K_{SV}$  sugerem alta afinidade, e neste sentido a constante de supressão encontrada para esse sistema foi de  $\approx 2,07 \times 10^{12}$ .



**Figura 35.** Gráfico de linearização de Stern-Volmer para o ligante *DPy* na presença de íons cobre(II).

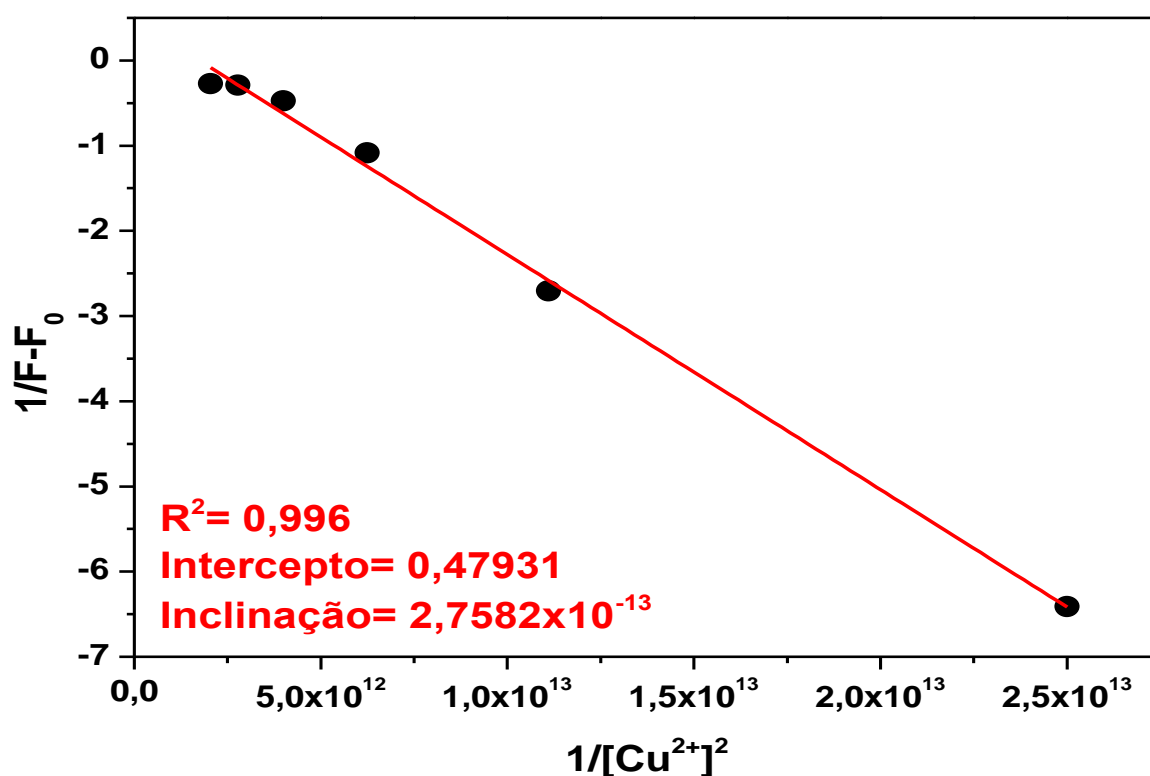
Outra forma de verificar a estequiometria do sistema é através da abordagem descrita por Benesi-Hildebrand [119] e empregada em vários trabalhos como os descritos por Mei & Wolf [120], Callan e colaboradores [121] entre outros [122-123]. O formalismo matemático é equivalente ao de Stern-Volmer, sendo representado pela **Equação 13**.

$$\frac{1}{F - F_0} = \frac{1}{(F_\infty - F_0)K[Q]^x} + \frac{1}{(F_\infty - F_0)} \quad (12)$$



**onde:**  $F_0$  = intensidade fluorescente na ausência do agente supressor;  $F$  = intensidade fluorescente na presença do agente supressor;  $K$  = constante de estabilidade do complexo;  $[Q]$  = concentração do agente supressor;  $x$  = 1 ou 2.

A **Figura 36** mostra um comportamento linear com dependência quadrática para a concentração de cobre(II), em concordância com o resultado obtido pelo tratamento de Stern-Volmer. A relação entre o intercepto e a inclinação da reta fornece o valor da constante de estabilidade do complexo formado em solução, igual a  $1,74 \times 10^{12} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ .

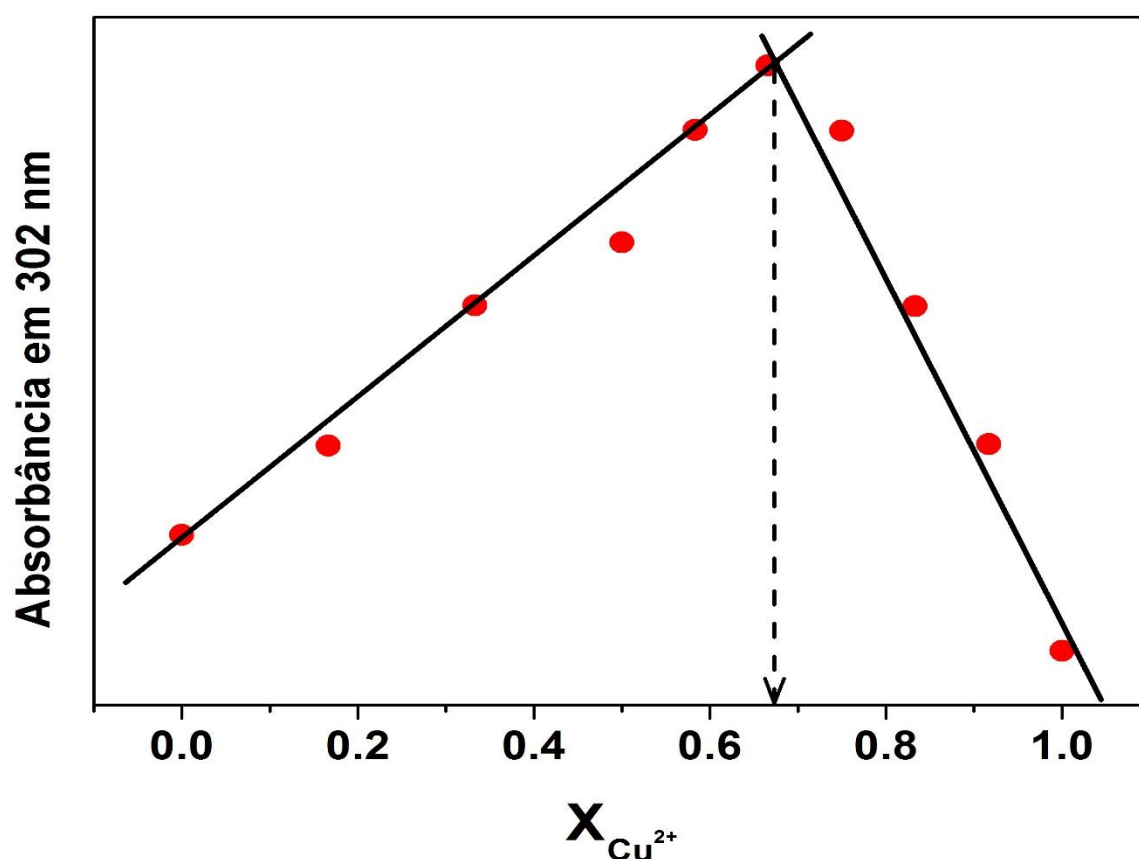


**Figura 36.** Gráfico de linearização de Benesi-Hildebrand para o ligante *DPy*. Os pontos são as médias de medidas em triplicata.

A fim de se comprovar a estequiometria encontrada, através de um método que utilize uma técnica diferente da espectroscopia de fluorescência (onde o complexo possa ser detectável) realizou-se medidas do método de Job, também conhecido como método das variações contínuas. Este método é útil para investigar a relação

estequiométrica entre espécies químicas em solução e consiste em preparar soluções equimolares do ligante e do metal e em seguida misturar volumes variados das duas soluções, porém, mantendo-se o volume total e a soma das concentrações constantes [124].

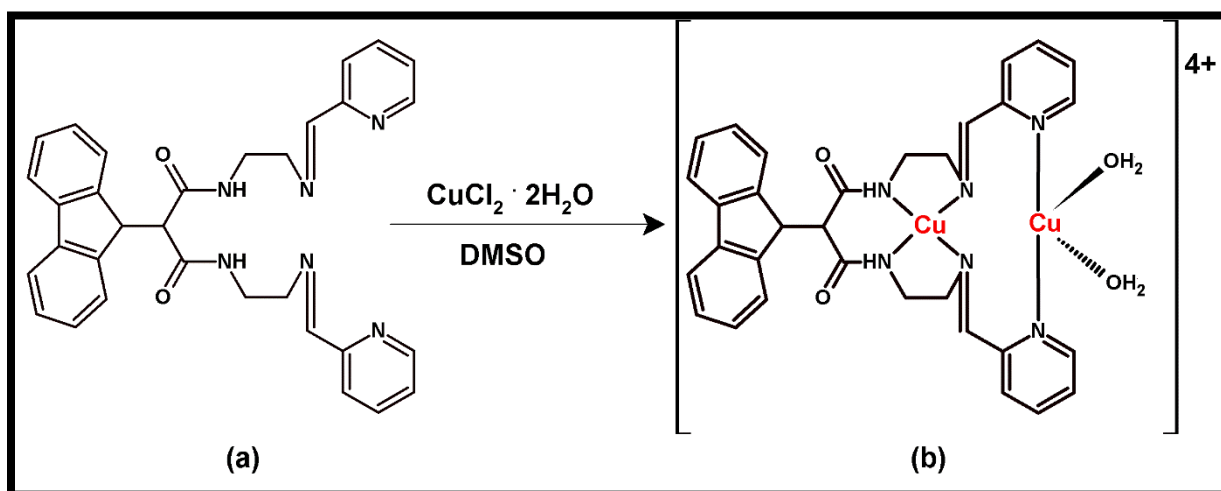
A **Figura 37** mostra o gráfico de Job encontrado para o sistema *DPy* e  $\text{Cu}^{2+}$  em solução de *DMSO*, utilizando valores de absorvância em 302 nm e o resultado confirma a estequiometria de 2:1 (metal:ligante).



**Figura 37.** Gráfico de Job (Job's Plot) para o sistema *DPy* e íons cobre(II) em *DMSO*. ( $\lambda=302\text{nm}$ )

Portanto, a partir dos resultados encontrados para a estequiometria do complexo de cobre(II) com o ligante *DPy* pode-se propor um possível modo de ligação para o mesmo, como ilustra a **Figura 38**. É importante ressaltar que as amidas podem, eventualmente, estar desprotonadas, formando um complexo de carga menor, bem

como, os centros metálicos podem se coordenar a íons cloreto ou moléculas do solvente.



**Figura 38.** (a) ligante *DPy*. (b) proposta para o complexo de cobre(II) com o ligante *DPy*, em uma estequiometria 2:1 (metal:ligante).

Note que a constante de supressão e a constante de estabilidade, sumarizadas na **Tabela 22** são muito próximas; o que nos permite sugerir que a supressão observada pode ter influência de efeitos de supressão estática; que como já foi mencionado, o valor de  $K_{sv}$  seria correspondente à constante de estabilidade do complexo formado.

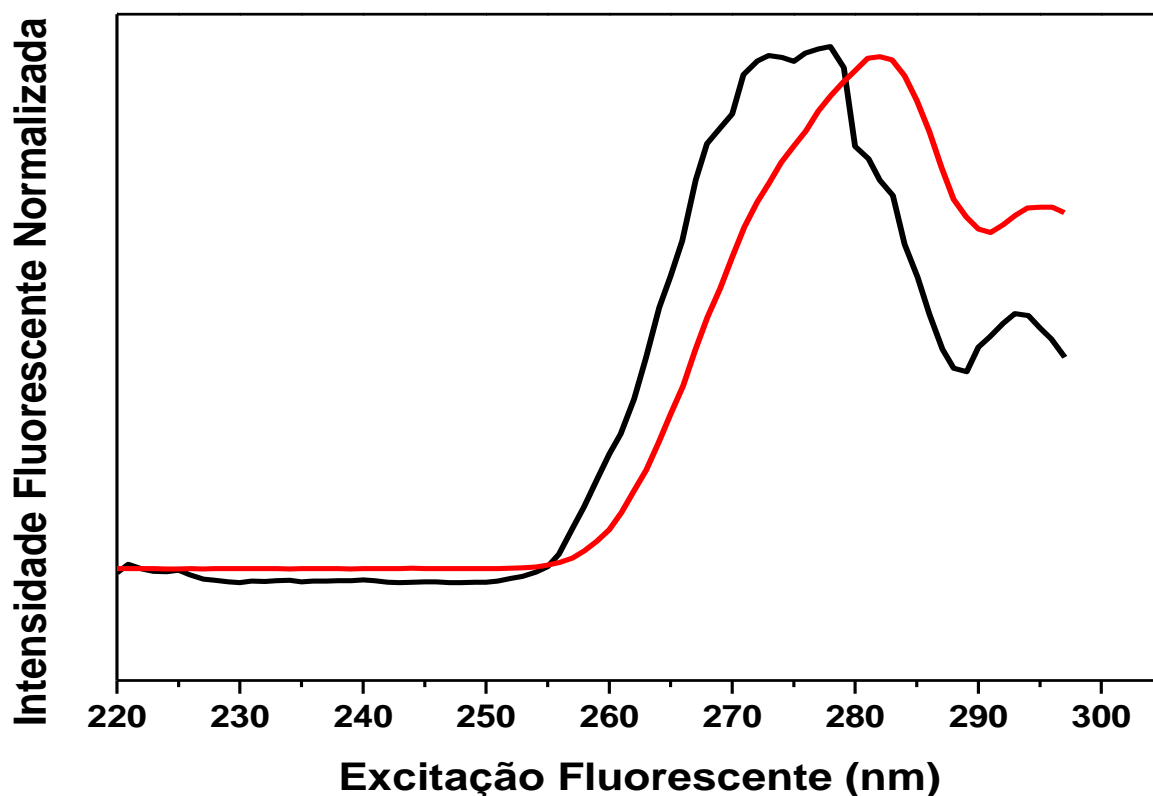
**Tabela 22.** Valores de constante de supressão ( $K_{sv}$ ) e constante de estabilidade ( $K_s$ ) do complexo formado em solução do ligante *DPy* e cobre(II).

	Complexo de cobre(II) com o ligante <i>DPy</i>
Constante de supressão	$2,07 \times 10^{12}$
Constante de estabilidade	$1,74 \times 10^{12} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$

Uma das formas de se comprovar que um sistema sofre efeitos de supressão estática é através dos espectros de excitação; pois como os processos estáticos afetam a molécula fluorescente no estado fundamental (formação de complexos não-

fluorescentes), desta forma alteram o espectro de excitação da molécula de interesse [20].

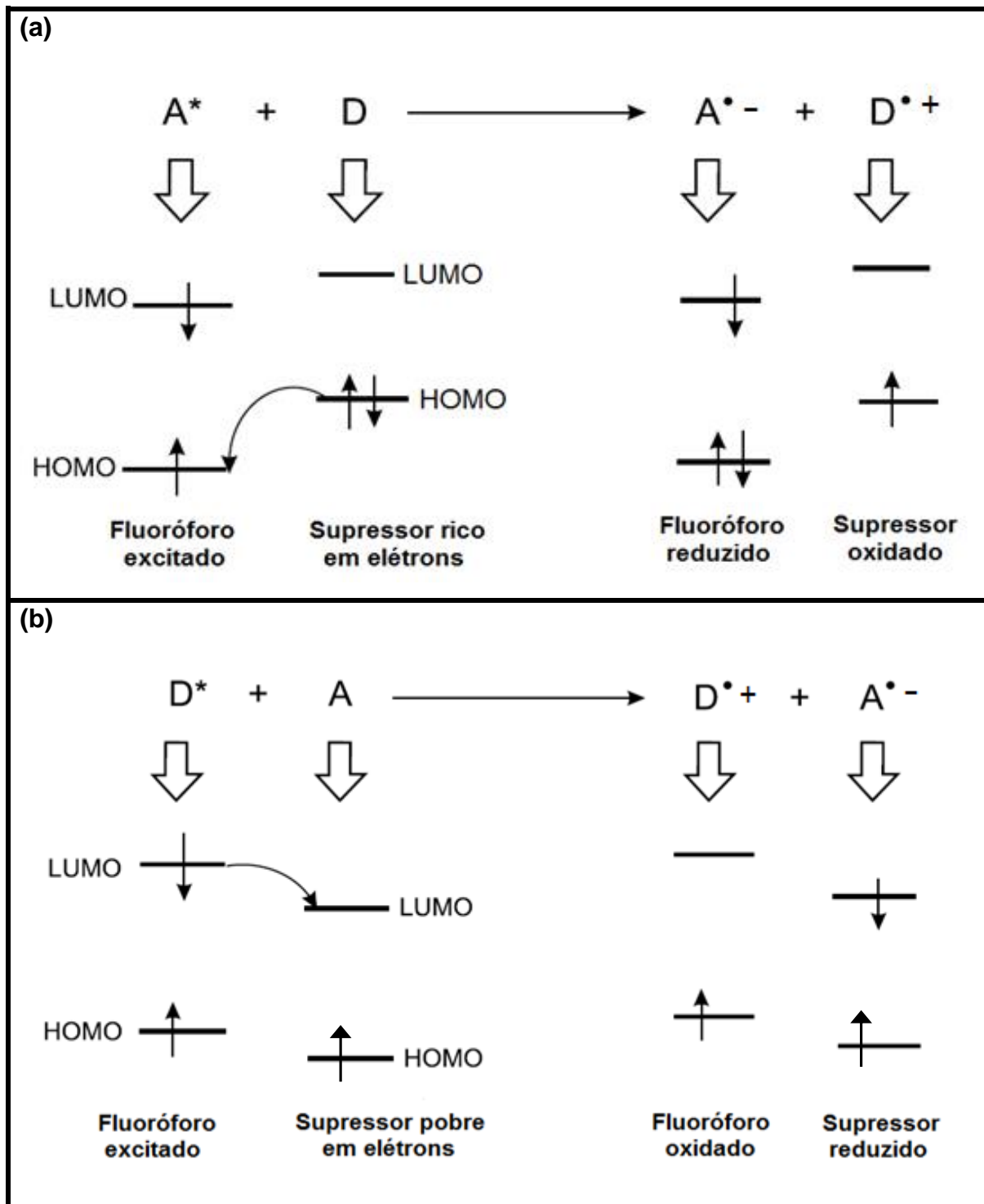
Na **Figura 39** podemos observar os espectros normalizados de excitação do ligante *DPy*, e de seu complexo de cobre(II); onde nota-se um deslocamento batocrômico do comprimento de onda máximo de excitação (284 nm) para o segundo caso em comparação ao comprimento de onda do ligante *DPy* (277,96 nm); o que pode sugerir então, que a supressão observada da intensidade fluorescente para esse sistema seja observada devido à efeitos de supressão estática como discutido anteriormente.



**Figura 39.** Comparativo dos espectros normalizados de excitação fluorescente do ligante *DPy* (**preto**) com o seu complexo de cobre(II) (**vermelho**) em solução usando DMSO como solvente. ( $\lambda_{em} = 307\text{nm}$ )

O mecanismo de supressão normalmente aceito e observado para sistemas análogos é a transferência de elétrons fotoinduzida, **PET**, do inglês “*Photoinduced Electron Transfer*” [4,116]. O mecanismo *PET* é um dos principais responsáveis pela

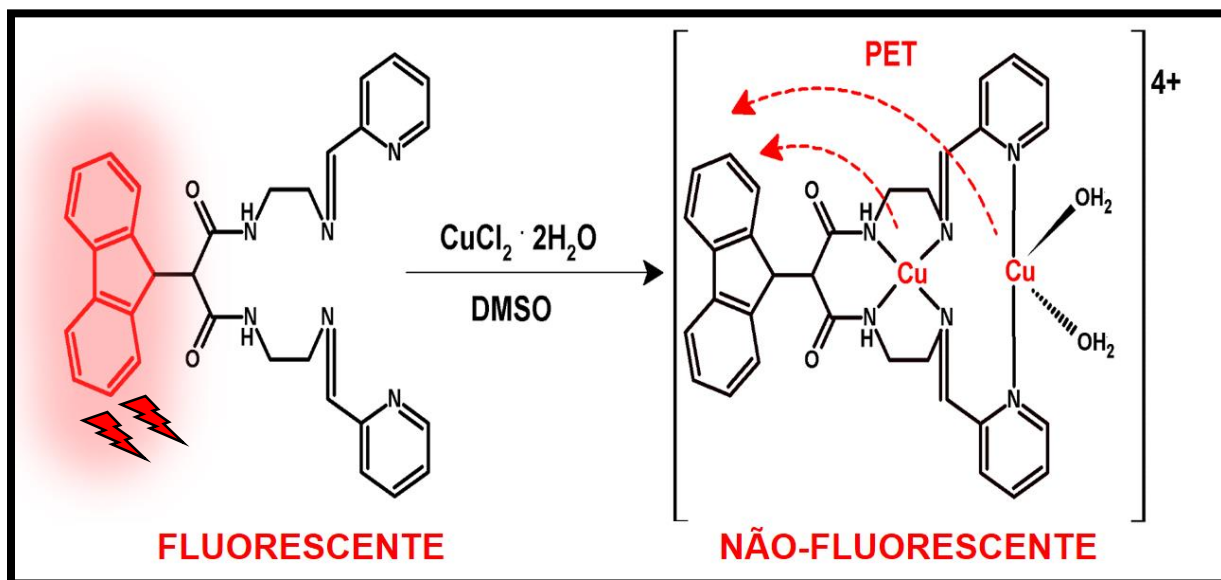
supressão fluorescente e envolve uma reação redox interna entre o estado excitado do fluoróforo e outras espécies capazes de doar ou receber elétrons conforme mostra a **Figura 40**.



**Figura 40.** Processo de transferência de elétron fotoinduzida (PET) redutiva (a) e oxidativa (b). Onde: **D**= doador de elétron, **A**= aceptor de elétron. (Adaptado) [3].

Existem dois caminhos termodinamicamente possíveis para a *PET*: a transferência de um elétron do orbital **HOMO** do agente supressor para o orbital **HOMO semipreenchido** do fluoróforo no estado excitado (*PET redutiva*), ou com a transferência de um elétron do orbital **LUMO** do fluoróforo excitado para um orbital do agente supressor (*PET oxidativa*). O elétron excitado do fluoróforo torna-se incapaz de retornar ao seu estado fundamental tão imediatamente como demanda os processos fluorescentes, e a supressão é assim observada. Este mecanismo é usualmente observado na presença de íons de metais de transição que possuem estados de oxidação acessíveis [99]. Alternativamente, a *PET* ocorre através da transferência de um par de elétrons livres de átomos doadores (como nitrogênio, enxofre, oxigênio, fósforo) em direção ao fluoróforo excitado e neste caso, a coordenação a íons metálicos pode levar à supressão da luminescência [58,113,122].

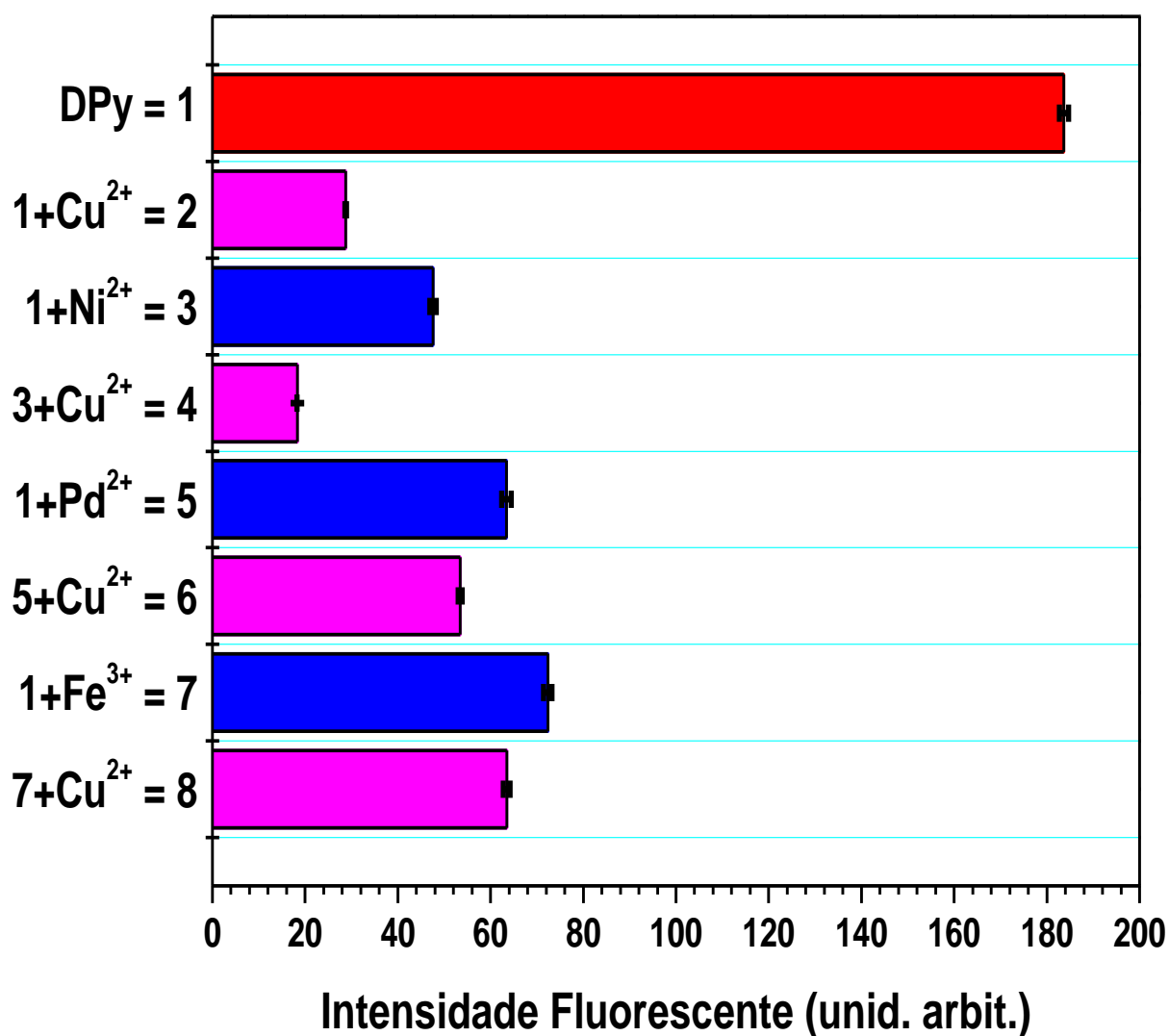
Assim, como ilustra a **Figura 41**, a interação metal-receptor é sinalizada pela supressão termodinamicamente favorecida da fluorescência, onde o íon cobre(II) transfere reversivelmente um elétron ao fluoróforo no estado excitado.



**Figura 41.** Ilustração do mecanismo *PET* para o ligante *DPy*.

Como mostra a **Figura 34**, o ligante *DPy* em contato com íons  $\text{Cu}^{2+}$  apresenta a maior afinidade ligante:metal, apresentando-se como uma possível sonda de

método indireto de análise (*CHEQ*), embora não completamente seletiva, como demonstrado por sua afinidade relativa aos íons de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ , e  $\text{Fe}^{3+}$  que são, portanto, interferentes em potencial. Pensando nisso, realizou-se um teste de competição de íons em solução; para observar a interferência desses íons na presença de uma solução do ligante *DPy* e íons cobre(II), como ilustra a **Figura 42**.



**Figura 42.** Teste de competição de íons para o ligante *DPy* em solução com íons cobre(II). Slit 1,5 nm para ambas as fendas. ( $\lambda_{\text{exc}} = 277,96 \text{ nm}$ )

Níquel (II), paládio (II) e ferro (III) são os íons que podem interferir mais na determinação de cobre (II), sendo o níquel (II) o interferente mais forte. A seletividade do sensor foi assim testada para estabelecer a sua capacidade de detectar cobre(II) na presença destes íons. A **Figura 42**, assim, mostra as intensidades de fluorescência de amostras contendo apenas Cu (II), e aquelas que contêm tanto Cu (II) como o íon de interferência em concentrações equimolares. Os resultados mostram erros relativos de -55,9%, + 86,4% e + 121,6% para detectar Cu(II) na presença de Ni(II), Pd(II) e Fe(III), respectivamente. Pd(II) e Fe(III) ligam-se fortemente ao ligante *DPy*, reduzindo a sua disponibilidade para coordenar o íon de cobre(II), um resultado não inteiramente surpreendente devido as energias de estabilização do campo cristalino mais fortes esperadas para um íon de metal de transição da segunda série e um íon trivalente quando comparadas com os valores para um íon metálico “**3d**” divalente.

Levando-se em consideração a maior sensibilidade pelo íon cobre(II), realizou-se medidas para a determinação do seu limite de detecção (*LOD*), como é mostrado na **Figura 43**. O limite de detecção (*LOD*) do ligante *DPy* para íons Cu<sup>2+</sup> foi calculada a partir da **Equação 15** descrita abaixo; e o valor encontrado está na ordem de 3,8x10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup> (0,038 µmol L<sup>-1</sup>), com um desvio padrão relativo de 3,2% considerado baixo quando comparado a trabalhos similares, como mostra a **Tabela 23**.

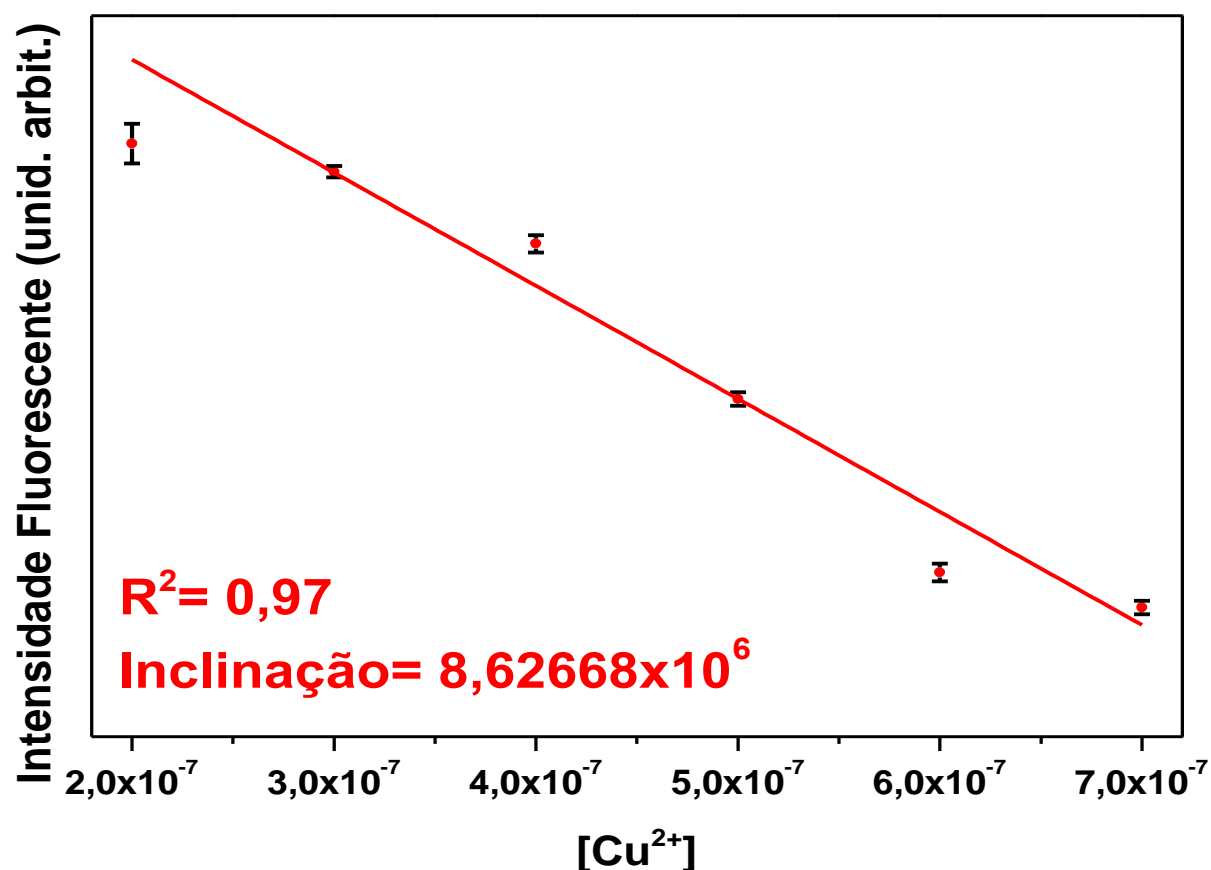
$$LOD = \frac{3 \sigma}{I} \quad (13)$$

**onde:** LOD= limite de detecção;  $\sigma$ = desvio padrão do branco analítico (analito em concentração zero (replicatas=3)); I= inclinação da reta.



**Tabela 23.** Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com trabalhos similares para a detecção de íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

Sensor	$\phi$ %	LOD $\mu\text{mol L}^{-1}$	RSD %	Faixa Linear $\mu\text{mol L}^{-1}$	Interferentes	Meio	Ref.
<b>Este trabalho</b>	<b>11.5</b>	<b>0.037</b>	<b>3.19</b>	<b>0.3-0.7</b>	<b><math>\text{Ni}^{2+}</math>, <math>\text{Pd}^{2+}</math>, <math>\text{Fe}^{3+}</math></b>	<i>DMSO</i>	-
<b>2</b>	-	0.01	3	0.05-5	Nenhum	<i>H<sub>2</sub>O/EtOH (1:1 v/v)</i>	[125]
<b>3</b>	-	0.041	5.2	0.2-4	$\text{Hg}^{2+}$	<i>CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (3:7 v/v)</i>	[126]
<b>4</b>	-	0.27	-	0-20	Nenhum	<i>DMSO/H<sub>2</sub>O (3:7 v/v)</i>	[104]
<b>5</b>	1.1	0.36	-	-	$\text{Hg}^{2+}$	<i>MeOH/H<sub>2</sub>O (1:1 v/v)</i>	[127]
<b>6</b>	-	1.25	-	5-50	Nenhum	<i>H<sub>2</sub>O/ 1% DMSO</i>	[108]
<b>7</b>	-	10.00	-	50-300	Nenhum	<i>CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (1:1 v/v)</i>	[118]
<b>8</b>	16	13.05	-	15-90	Nenhum	<i>CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (99:1 v/v)</i>	[105]

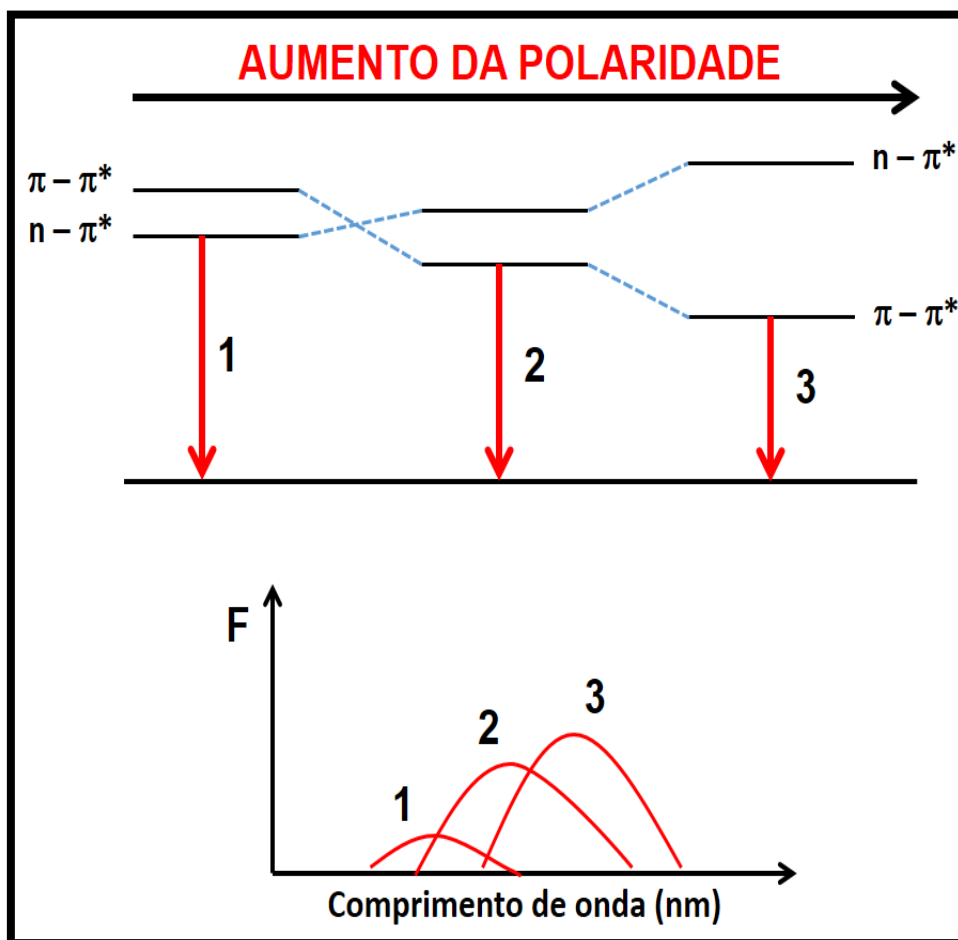


**Figura 43.** Limite de detecção (LOD) para o ligante *DPy* ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) frente à íons  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

Por outro lado, o "sensor" *DPy* apresenta a característica de ser solúvel exclusivamente em *DMSO*, limitando a sua aplicação para a detecção de íons biologicamente importantes em meio aquoso. Porém, através de um teste com misturas de solventes, a fim de se observar o efeito na intensidade fluorescente, foi possível atestar que o solvente *DMSO*, pela sua alta polaridade (**Tabela 24**), apresenta a maior intensidade fluorescente para o sistema estudado; conforme ilustra a **Figura 45**.

Isso pode ter duas explicações distintas, mas ambas relacionadas às transições  $n \rightarrow \pi^*$ . A primeira é que para estas transições, o estado excitado é menos polar e o aumento da polaridade ou do caráter prótico do solvente ocasiona deslocamentos hipsocrômicos da banda de emissão fluorescente; no entanto, para os

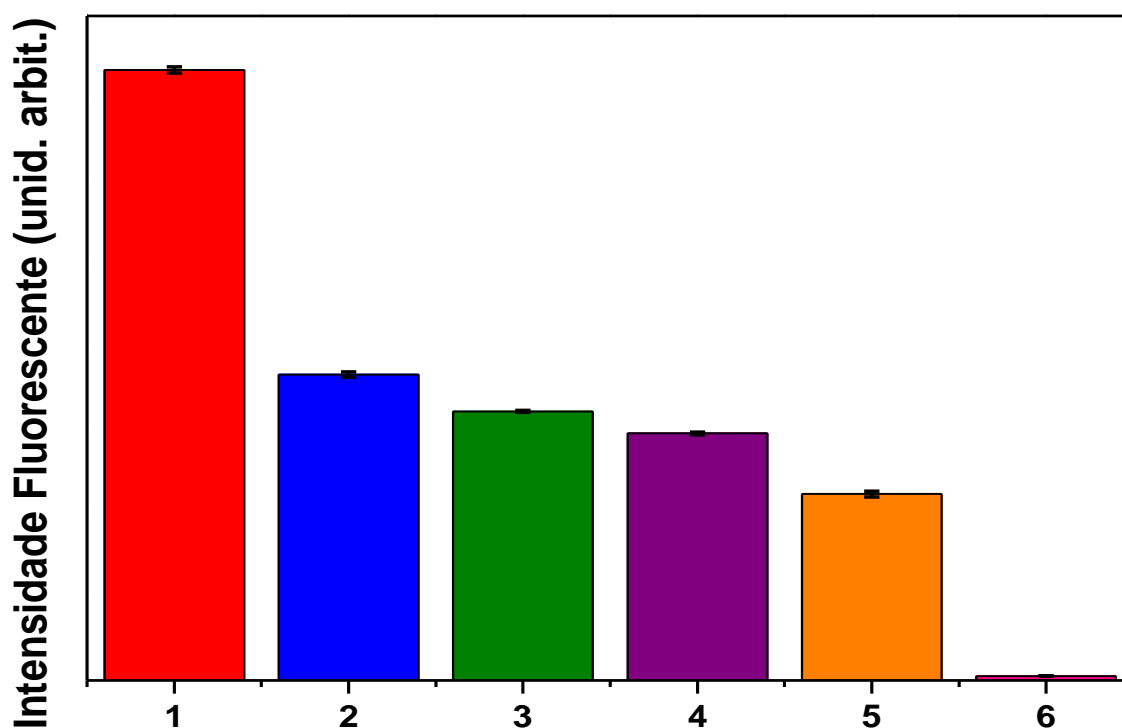
testes realizados, não foi observado nenhum deslocamento hipsocrômico, e um sim um leve deslocamento batocrômico. O que nos levaria à segunda explicação, que se trata de um efeito comum decorrente da inversão do estado excitado singlete  $n \rightarrow \pi^*$  para  $\pi \rightarrow \pi^*$  (se as energias dos mesmos forem próximas o suficiente para permitir a troca) na presença de solventes polares ou de maior caráter prótico (**Figura 44**). Isso explica o motivo de alguns compostos não fluorescerem ou apresentarem baixa intensidade fluorescente em solventes apolares, enquanto fluorescem intensamente em meios polares [14]. A inversão dos estados  $n \rightarrow \pi^*$  para  $\pi \rightarrow \pi^*$  também justifica a correlação observada entre os deslocamentos batocrômicos das bandas de emissão e as polaridades dos solventes.



**Figura 44.** Inversão dos estados  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  induzida pelo aumento da polaridade (Adaptado) [3].

**Tabela 24.** Valores de momento dipolo dos solventes ( $\mu/\text{Debye}$ ).  
( $1\text{D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C m}$ )

Solventes	Momento Dipolo ( $\mu/\text{Debye}$ ) [19]
<i>DMSO</i>	$3,96 \pm 0,04$
<i>ACETONITRILA</i>	3,93
<i>DMF</i>	$3,82 \pm 0,08$
<i>METANOL</i>	$1,70 \pm 0,02$
<i>ETANOL</i>	$1,68 \pm 0,03$
<i>TOLUENO</i>	$0,375 \pm 0,010$



**Figura 45.** Efeito na intensidade fluorescente com mistura de solventes (1:1 v/v) para o ligante *DPy*. Onde 1= *DMSO* (vermelho); 2= *DMSO*+acetonitrila (azul); 3= *DMSO*+*DMF* (verde); 4= *DMSO*+metanol (roxo); 5= *DMSO*+etanol (laranja); 6= *DMSO*+tolueno (rosa). ( $\lambda_{\text{emissão}} 307 \text{ nm}$ ).

### 4.3 Complexos

#### 4.3.1 Análise elementar e espectro vibracional (FTIR)

A estratégia central para a preparação do complexo de cobre (II) com o ligante *TOH*, foi a de transmetalização, partindo do complexo binuclear de magnésio ( $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ ), prática muito empregada nos trabalhos do grupo envolvendo ligantes macrocíclicos similares [77-84]. Os complexos de cobre (II) sintetizados com os ligantes *DOH* foram realizadas como descrito na seção anterior.

A análise elementar destes complexos, **Tabela 25**, nos permite atribuir uma composição provável aos mesmos, que é ilustrada na **Figura 46**; Os resultados sugerem a formação de dois complexos com o ligante *DOH*, um binuclear e outro mononuclear, ambos tetracoordenados na configuração “ $N_2O_2$ ”. Para o ligante macrocíclico *TOH*, a proposta tentativa é de um complexo binuclear tetracoordenado em um ambiente “ $N_4$ ”, estas propostas tem suporte nas demais técnicas espectroscópicas de caracterização utilizadas, que serão discutidas posteriormente. A **Figura 47** ilustra os espectros vibracionais dos mesmos, e a **Tabela 26** mostra as atribuições tentativa das principais bandas nos espectros dos compostos.

**Tabela 25.** Valores de análise elementar (CHN) dos complexos  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ ,  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$  e  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ .

<u>COMPOSTOS</u>	C (%)	H (%)	N (%)
	Exp. (Calc.)	Exp. (Calc.)	Exp. (Calc.)
$[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$	63,99 (63,79)	4,74 (4,64)	9,00 (8,78)
$[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$	51,82 (52,07)	4,87 (4,17)	7,77 (7,14)
$[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$	44,35 (44,83)	4,06 (4,14)	7,46 (7,21)

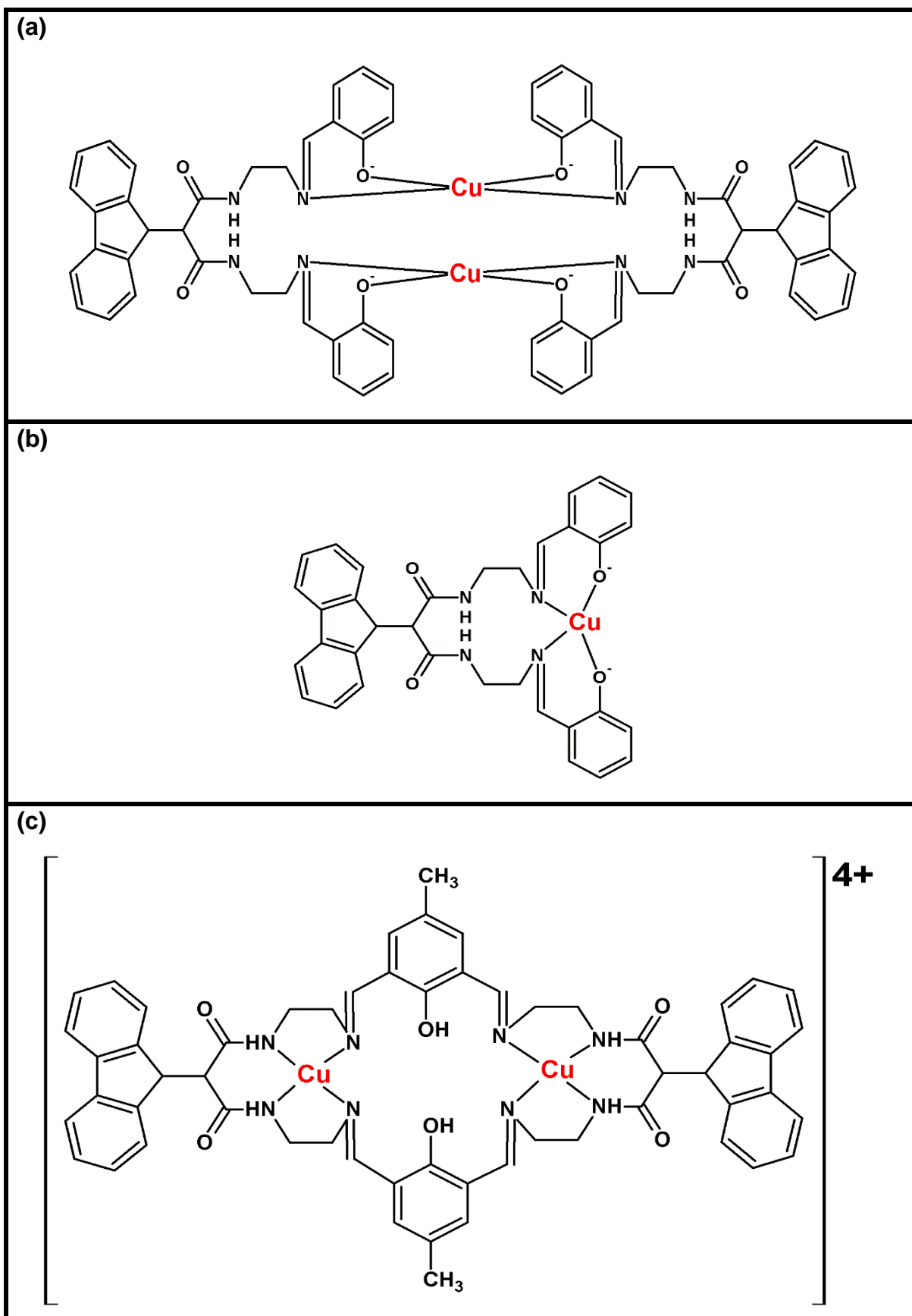
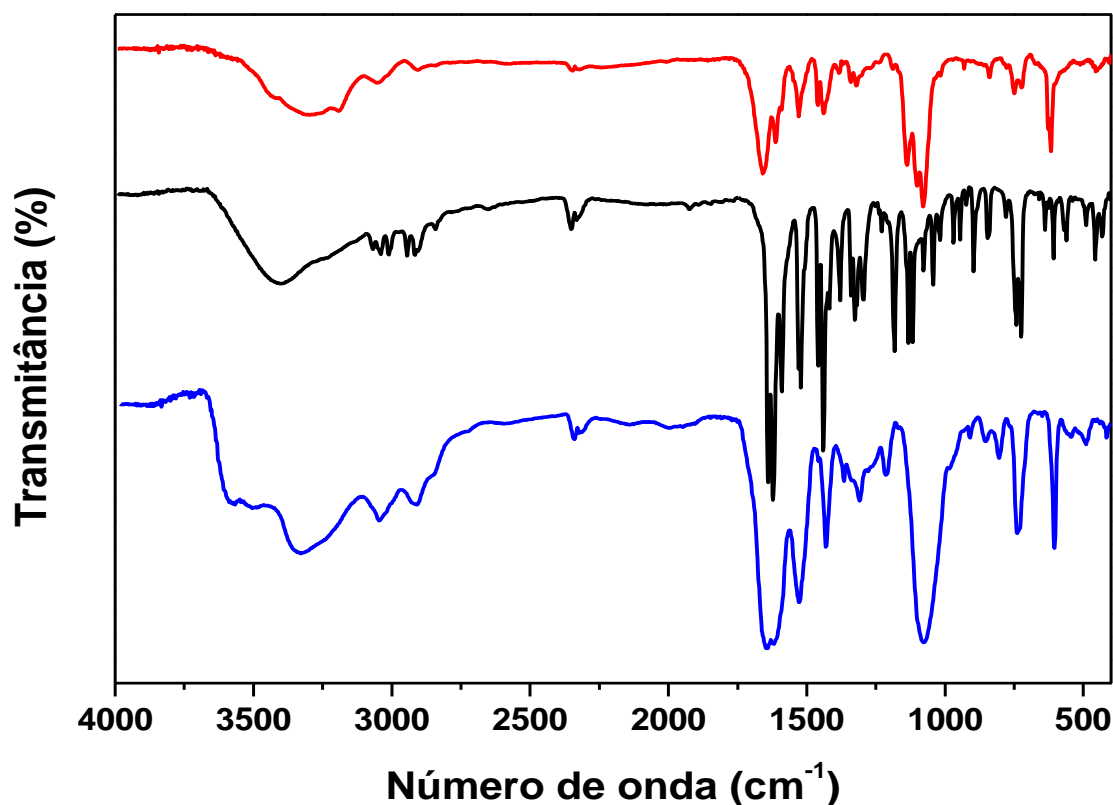


Figura 46. Estrutura proposta para os complexos em: (a)  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ ; (b)  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ ; (c)  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ .

**Tabela 26.** Atribuição tentativa das principais bandas do espectro *FTIR* dos complexos de cobre (II) com os ligantes *DOH* e *TOH*. Onde **(a)**  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ ; **(b)**  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ ; **(c)**  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ . Valores de número de onda em  $cm^{-1}$ .

Modos Vibracionais	COMPLEXO DE COBRE		
	(a)	(b)	(c)
$\nu(N-H)$	3296	3404	3317
$\nu(C-H_{aromático})$	3045, 3018	3066, 3010	3035, 2902
$\nu(C-H_{alifático})$	2895	2945, 2916	2846
$\nu(C=O_{amida})$	1646	1639	1635
$\nu(N=C)$	1602	1622	1618
$\nu(Cl-O_{perclorato})$	-	-	1068
$\pi(C-H_{aromático})$	739-712	742-725	740-727
$\delta(C-H_{metila})$	-	-	1420
$\nu(Cu-N), \nu(Cu-O)$	609	607	603

As bandas em comum aos complexos dos ligantes *DOH* e *TOH* correspondem ao estiramento da ligação C=O ( $\nu(C=O)$ ) observada em amidas, entre 1635 e 1646  $cm^{-1}$  e o estiramento da ligação N=C ( $\nu(N=C)$ ) na região de 1602 a 1622  $cm^{-1}$ . Para o complexo do ligante *TOH*, observa-se a banda referente à deformação axial da ligação Cl-O ( $\nu(Cl-O)$ ), na em 1068  $cm^{-1}$ , confirmando a presença do contra-íon no complexo. Para esse composto ainda foi possível observar a deformação angular da ligação C-H ( $\delta(C-H)$ ) característico de metilas [92]. As bandas referentes aos modos vibracionais das ligações *Cu-N* e *Cu-O* aparecem na região entre 603 e 609  $cm^{-1}$ , como constam na **Tabela 26**, para ambos os sistemas.



**Figura 47.** Espectro *FTIR* em pastilha de *KBr* dos complexos  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$  (vermelho),  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$  (preto) e  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$  (azul).

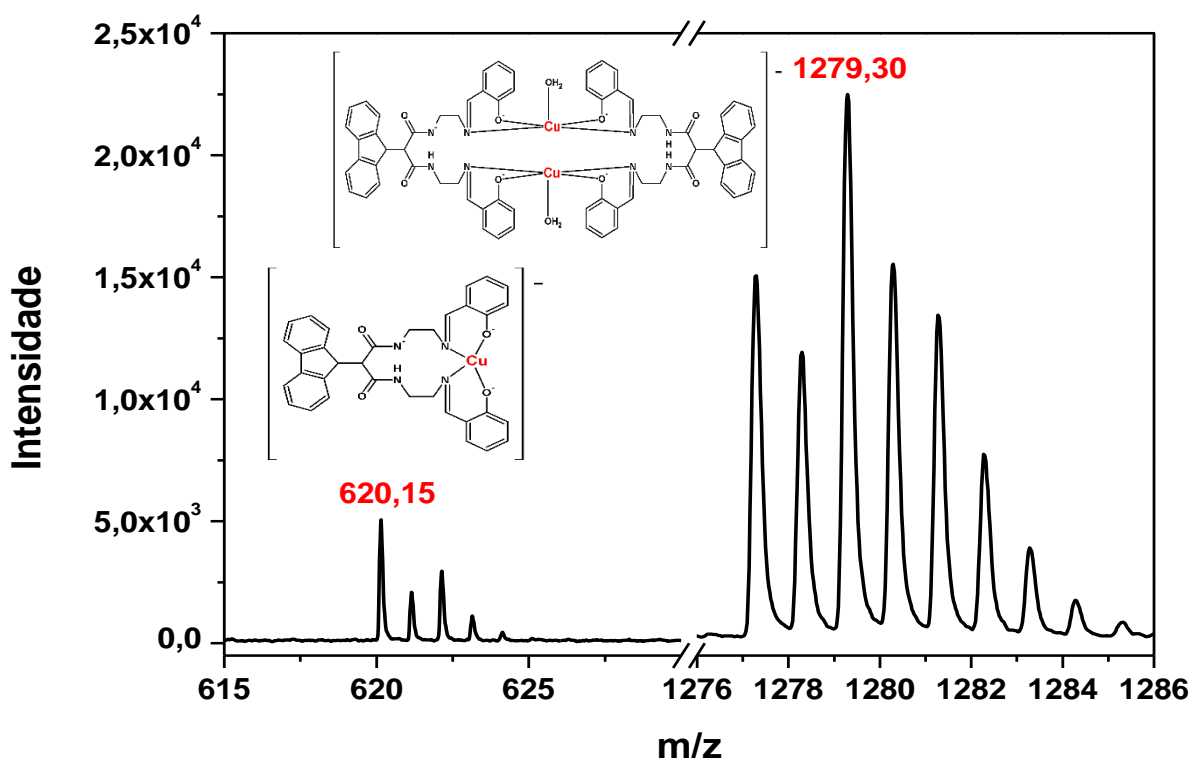
#### 4.3.2 Espectrometria de massas (*EM*)

Os complexos foram caracterizados por espectrometria de massas (*EM*) pelo modo positivo e negativo, onde a ionização foi obtida através de uma fonte *ESI* (ionizador por eletrospray). A **Tabela 27** ilustra a relação massa/carga (*m/z*) dos picos obtidos de maior interesse, bem como sua atribuição tentativa com base nas demais caracterizações realizadas. As **Figura 48-50** mostram os espectros de massas dos mesmos, e ilustram o fragmento proposto. A **Tabela 28** ilustra a relação *m/z* obtida experimentalmente e calculada através do programa *ChemDraw* (valores teóricos), para as 3 maiores abundâncias isotópicas.

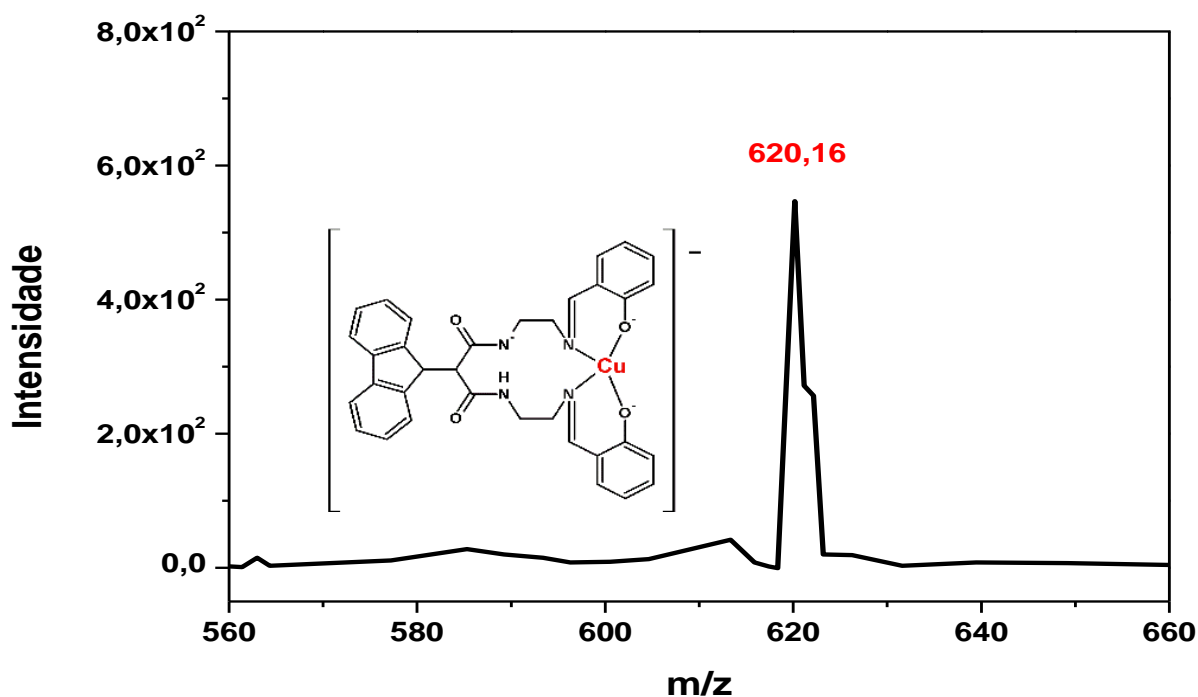


**Tabela 27.** Relação massa/carga ( $m/z$ ) e atribuição tentativa dos picos obtidos nos espectros de massas dos complexos  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ ,  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$  e  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ .

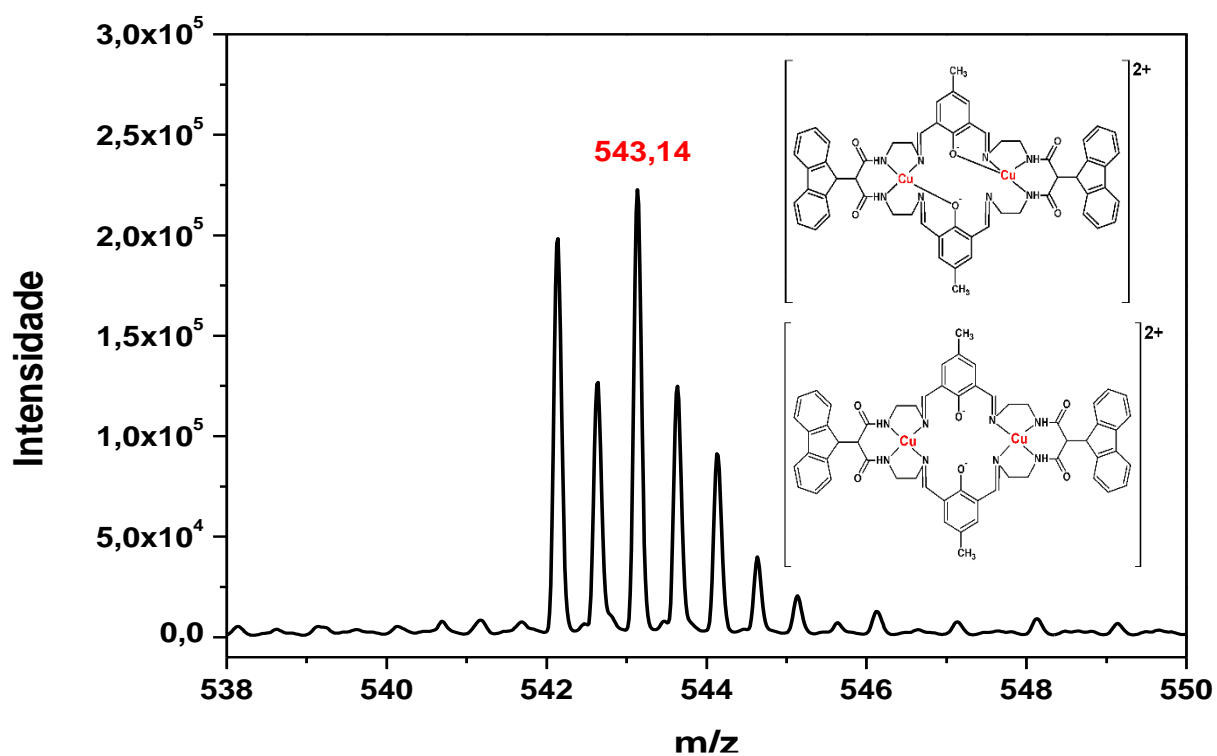
Complexos	massa/carga (experimental)	Atribuição	Modo	Figura
$[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$	620,15	$[Cu(DOH)]^-$	Negativo	50
	1279,30	$[Cu_2(DOH)_2(H_2O)_2]^-$		
$[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$	620,16	$[Cu(DOH)]^-$	Negativo	51
$[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$	543,14	$[Cu_2(TOH)]^{2+}$	Positivo	52



**Figura 48.** Espectro de massas referente ao complexo  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ . ESI-(-)-HRMS.



**Figura 49.** Espectro de massas referente ao complexo  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ . ESI(-)-HRMS.



**Figura 50.** Espectro de massas referente ao complexo  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ . ESI(+)-HRMS.

**Tabela 28.** Comparação dos valores das relações  $m/z$  (massa/carga) dos fragmentos obtidos dos complexos e calculados através do programa *ChemDraw*\*.

Complexos	Atribuição	Fragmentos Experimentais (Calculados*) (m/z)
$[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$	$[Cu_2(DOH)_2(H_2O)_2]^+$	1279,30 (1279,30)
		1277,29 (1277,30)
		1280,29 (1280,30)
	$[Cu(DOH)]^+$	620,15 (620,15)
		621,15 (621,15)
		622,15 (621,15)
$[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$	$[Cu(DOH)]^+$	620,16 (620,15)
		621,15 (621,15)
		622,15 (621,15)
$[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$	$[Cu_2(TOH)]^{2+}$	543,14 (543,14)
		542,14 (542,14)
		542,64 (542,64)

É interessante salientar que o espectro de massas para o complexo  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$  apresenta dois picos interessantes (**Figura 48**), um pico de relação  $m/z$  620,15 que sugere um complexo mononuclear; assim como foi obtido para o complexo  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$  (**Figura 49**); e outro pico em 1279,30 atribuído ao complexo binuclear, onde as 2 moléculas de água do complexo estariam coordenadas ao centro metálico, em uma configuração hexacoordenada. Esse fato pode explicar a obtenção de um perfil mononuclear nos espectros de *EPR* para esse sistema, pois em solução tem-se uma pequena percentagem do complexo mononuclear, o que pode ter interferido nos sinais obtidos (**Seção 4.3.3**).

O espectro de massas do complexo binuclear do ligante macrocíclico,  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ , apresenta um pico de carga 2+ (**Figura 50**), condizente com um fragmento catiônico do composto. Note que a proposta realizada para o fragmento obtido, os centros metálicos podem apresentar dois ambientes de coordenação possíveis:

1) podem estar centrados entre os átomos de nitrogênio na cavidade diamidodiimino (*DADI*), em uma configuração “ $N_4$ ”, conforme a proposta feita com base em um pico

obtido no espectro de massas do precursor  $[Mg_2(TOH)](NO_3)_4$ , anteriormente discutido (**Seção 4.2.4**);

2) a coordenação alternativa proposta é através das funções iminodifenólicas, onde os íons de cobre comunicam através das pontes fenolato do ligante *TOH*. Este modo de coordenação é comum e já foi comprovado para ligantes análogos [61], embora os espectros de *EPR* sugiram outras alternativas para o complexo em solução, como discutiremos a seguir.

#### 4.3.3 Ressonância paramagnética eletrônica (*EPR*)

As **Figura 51-53** ilustram os espectros de *EPR* de sólido e em solução de *DMSO/MeOH* (1:1 v/v), dos complexos  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ ,  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$  e  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ , respectivamente. Os espectros das amostras sólidas pulverizadas são característicos de espécies de cobre(II), mononucleares. Não se observa sinal de transição de campo metade esperado para o complexo  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$  (**Figura 51**), no entanto é possível observar no espectro de *EPR* em solução do complexo  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$  (**Figura 53-b**), o que atesta a binuclearidade do composto.

Esse resultado não invalida a estequiometria proposta para o complexo  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$  e um comportamento semelhante também foi observado na literatura para outros compostos binucleares de cobre com estrutura comprovada por medidas de difração de raios X de monocristal [128]. A proposta da binuclearidade para os complexos  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$  e  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$  tem suporte no padrão de fragmentação por espectrometria de massas (**Seção 4.3.2**) De fato, a estrutura molecular do complexo  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$  foi determinada por difração de raios X de monocristal, como mostraremos na **Seção 4.3.5**, comprovando sua binuclearidade. O resultado de ressonância paramagnética eletrônica (*EPR*) aponta para interações intermetálicas muito fracas e coerentes com elevadas distâncias entre os centros metálicos.

Os espectros das soluções congeladas (77K) são típicos de espécies de cobre(II) mono e binucleares magneticamente diluídas, os sinais de *EPR* obtidos para os complexos provém da transição  $m_s = -\frac{1}{2} \rightarrow m_s = \frac{1}{2}$  correspondente ao estado de

spin  $S = \frac{1}{2}$  da configuração “ $3d^9$ ” do  $\text{Cu}^{2+}$ , desdobrada pelo acoplamento hiperfino com o momento magnético de spin nuclear do mesmo ( $I=3/2$ ), que resultam nas 4 linhas hiperfinas observadas em ambos os sistemas [129].

Foram realizadas simulações dos espectros dos complexos em solução, e os parâmetros encontrados são apresentados na **Tabela 30**. J. Peisach & W. Blumberg [130] estabeleceram critérios para correlacionar os modos de coordenação de complexos de cobre(II) com os valores do tensor de acoplamento hiperfino paralelo ( $A_{\parallel}$ ) e do tensor giromagnético paralelo ( $g_{\parallel}$ ).

A partir desses estudos pode-se sugerir que o ambiente de coordenação para  $[\text{Cu}_2(\text{DOH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Cu}(\text{DOH})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  esteja centrado em dois átomos de oxigênio e dois de nitrogênio ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ), perpendicularmente ao eixo [61,130]. Para o complexo  $[\text{Cu}_2(\text{TOH})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a decomposição do espectro de *EPR* sugere a existência de 3 espécies distintas em solução (**Figura 53-c**), onde a espécie majoritária teria coordenação “ $\text{N}_3\text{O}_1$ ”, como pode ser observado na **Tabela 30**. Lembrando ainda que o ligante oxigenado podem ser moléculas de água, como foi representado, bem como moléculas dos solventes *DMSO* e/ou metanol, visto que a medida foi realizada em um solução de 1:1 dos solventes. Este resultado não exclui a possibilidade do ambiente de coordenação mais simétrico “ $\text{N}_4$ ”, aqui apresentado como o mais provável.

A obtenção de valores diferentes para os tensores com componentes  $x$  e  $y$  indica um leve grau de rombicidade, porém a simetria é majoritariamente axial, pois respeita a relação  $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_0$ , são típicos de  $\text{Cu}(\text{II})$  em simetria axial com o elétron desemparelhado no orbital “ $dx^2-y^2$ ” [130-131]. Com relação ao comportamento levemente rômico, essa distorção pode ser explicada possivelmente às diferentes distâncias de ligação entre o centro metálico e os átomos de oxigênio e nitrogênio coordenados à ele [75,77,79,83,132], visto se tratar de ligantes muito grandes e flexíveis.

De acordo com os estudos de U. Sakaguchi & A. Addison [133], a relação  $\frac{g_{\parallel}}{A_{\parallel}}$  pode ser usada para prever o geometria do complexo de cobre(II) em complexos tetracoordenados. Os estudos mostraram que quando o valor obtido desta relação está entre 105 e 135, a geometria sugerida é quadrado planar, como observado para

os complexos com os ligantes *DOH* e *TOH* (**Tabela 29**). Quando a relação  $g_{||}/A_{||}$  está entre 135 e 258, a configuração mais adequada é tetraédrica distorcida.

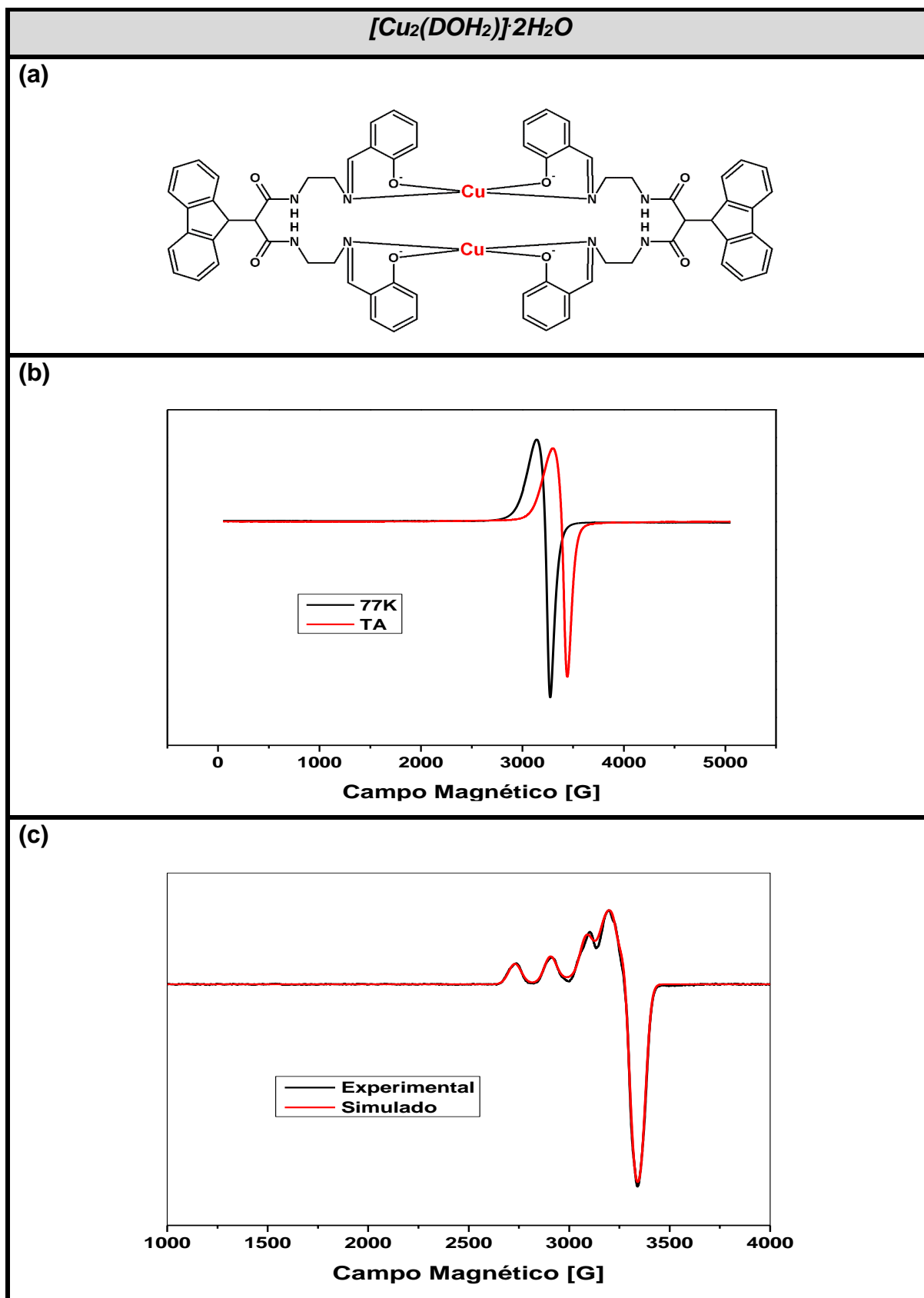
**Tabela 29.** Valores obtidos para a relação  $\frac{g_{||}}{A_{||}}$  e a provável geometria dos complexos.

( $A_{||}$  em  $\text{cm}^{-1}$ )

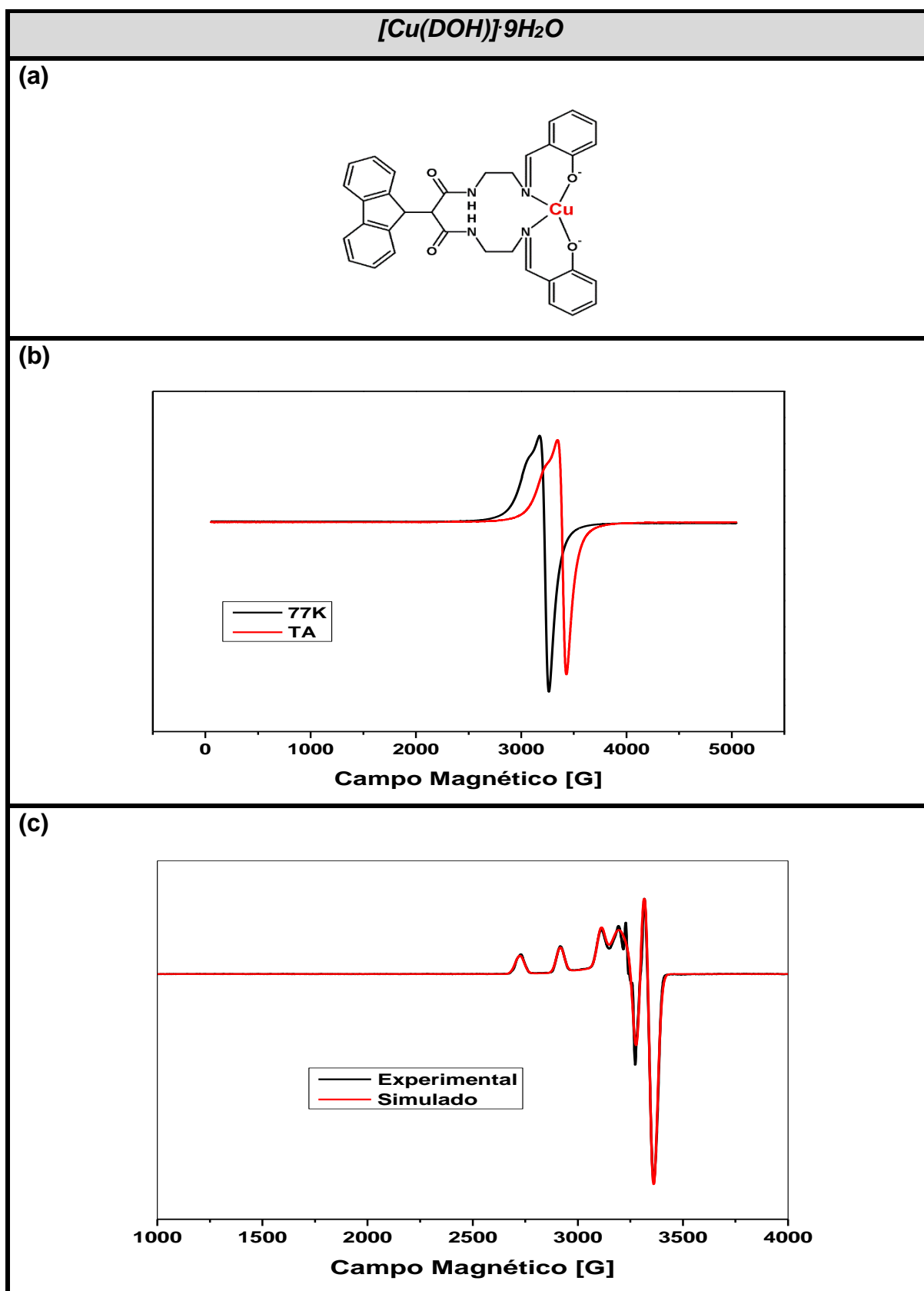
COMPLEXOS	$\frac{g_{  }}{A_{  }}$	Geometria
$[\text{Cu}_2(\text{DOH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	123,62	Quadrado Planar
$[\text{Cu}(\text{DOH})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	112,95	Quadrado Planar
$[\text{Cu}_2(\text{TOH})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	123,44	Quadrado Planar

**Tabela 30.** Parâmetros dos espectros de *EPR* simulados dos complexos. (M.C.=modo de coordenação)

	Tensor giromagnético				Tensor hiperfino [MHz]			Fração (%)
	M.C.	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$A_x$	$A_y$	$A_z$	
$[\text{Cu}_2(\text{DOH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{O}_2$	2,025	2,074	2,231	45,973	53,330	541	100
$[\text{Cu}(\text{DOH})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{O}_2$	2,043	2,055	2,215	40,300	82,662	588	100
$[\text{Cu}_2(\text{TOH})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{O}_2$	2,015	2,083	2,300	> 20		515	21
	$\text{N}_3\text{O}_1$	2,078	2,079	2,240	> 20		544	48
	$\text{O}_4$	2,052	2,082	2,400	> 20		404	31



**Figura 51.** Espectros de *EPR* do complexo  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$  (a) em: (b) sólido (77K e temperatura ambiente (TA)); (c) solução (experimental e simulado) (DMSO:MeOH, 1:1, v/v).

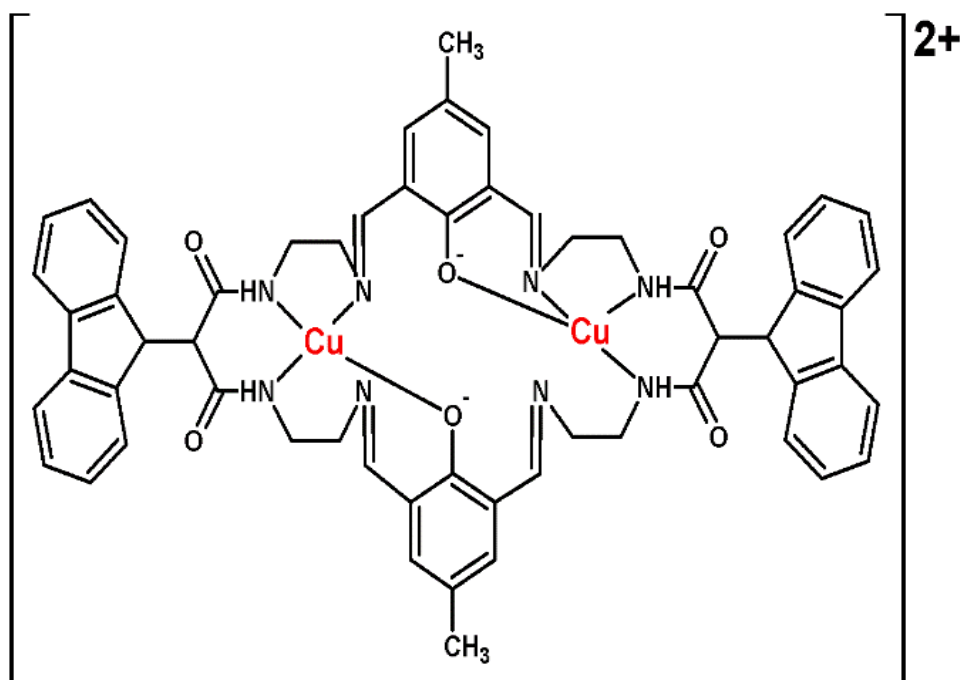


**Figura 52.** Espectros de *EPR* do complexo [Cu(DOH)]·9H<sub>2</sub>O (a) em: (b) sólido (77K e temperatura ambiente (TA)); (c) solução (experimental e simulado) (DMSO:MeOH, 1:1, v/v)

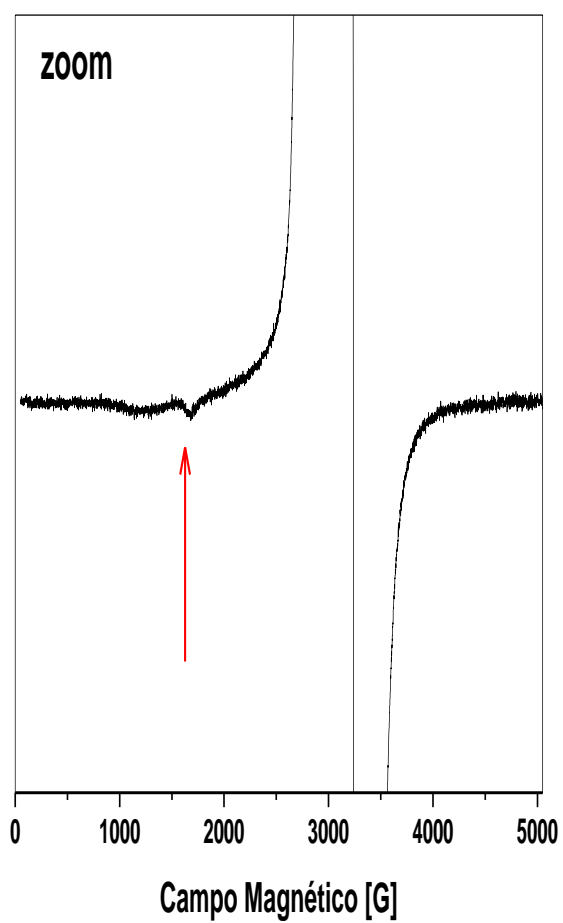
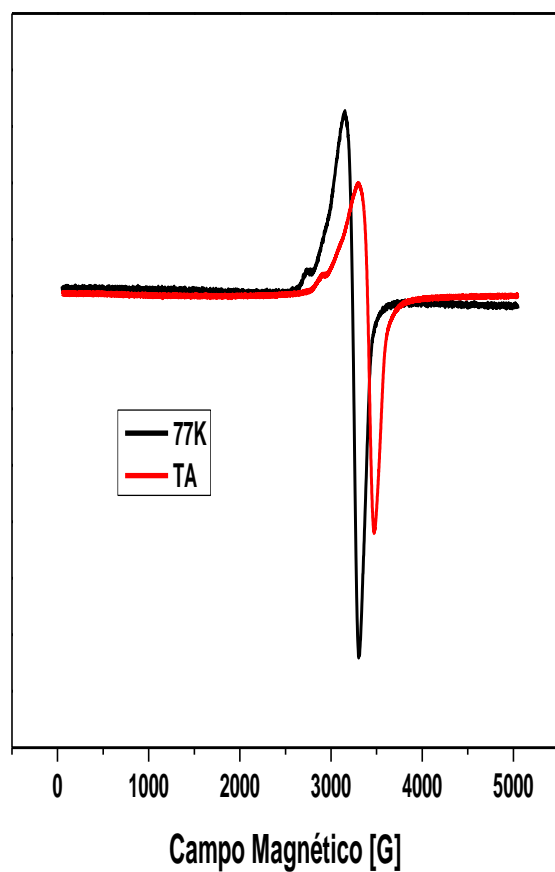


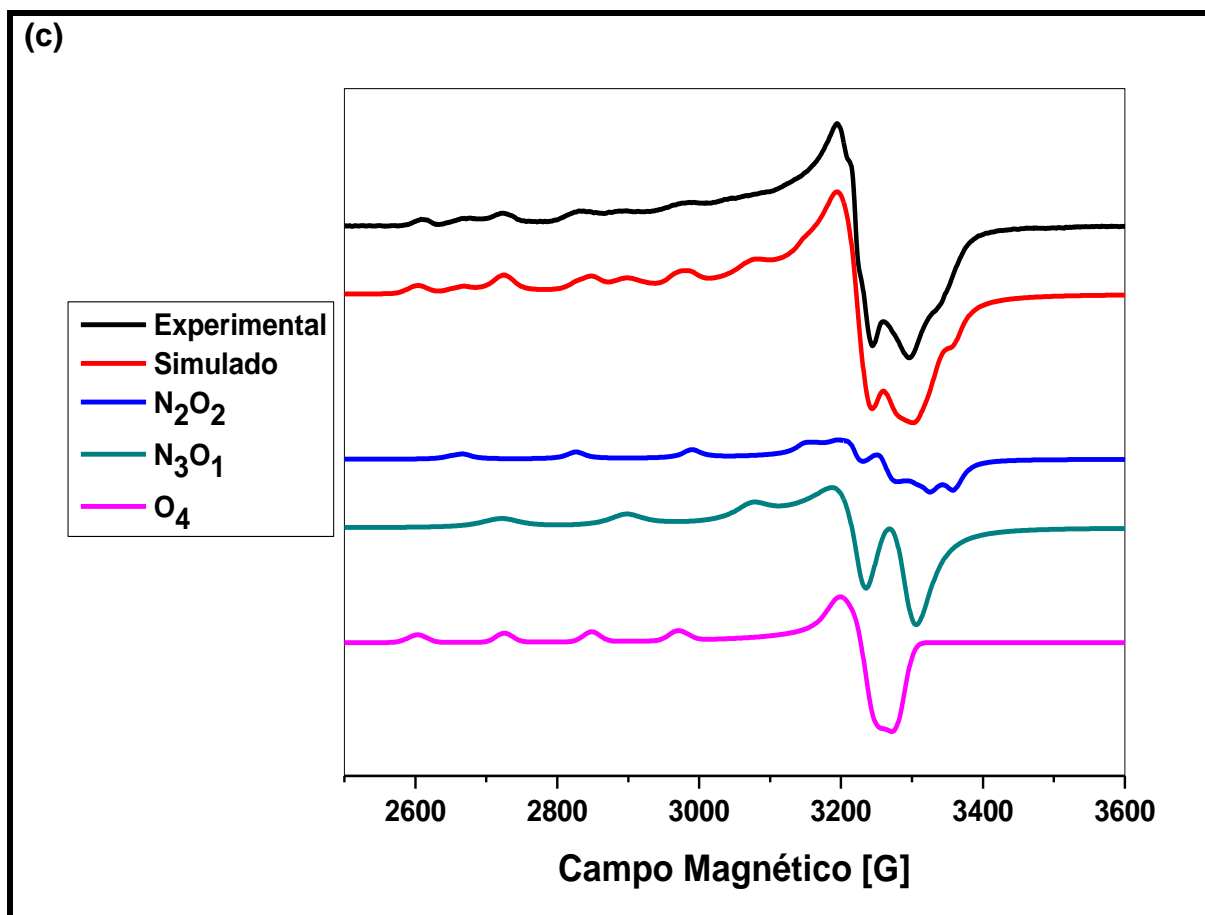


(a)  $\text{N}_3\text{O}_1$  (majoritário)



(b)





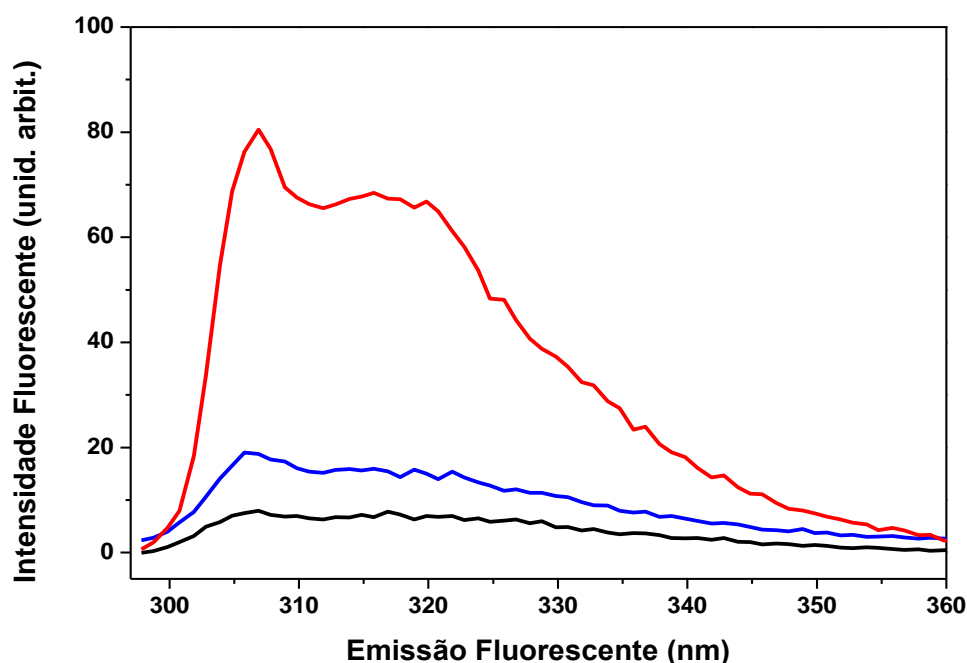
**Figura 53.** Espectros de *EPR* do complexo  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$  **(a)** (ilustrando as 3 possíveis espécies observadas) em: **(b)** sólido (77K e temperatura ambiente (TA)); **(c)** solução experimental, simulado, espécie 1, 2 e 3 (DMSO:MeOH, 1:1, v/v).

#### 4.3.4 Espectro eletrônico (UV-VIS) e espectro de excitação e emissão fluorescente

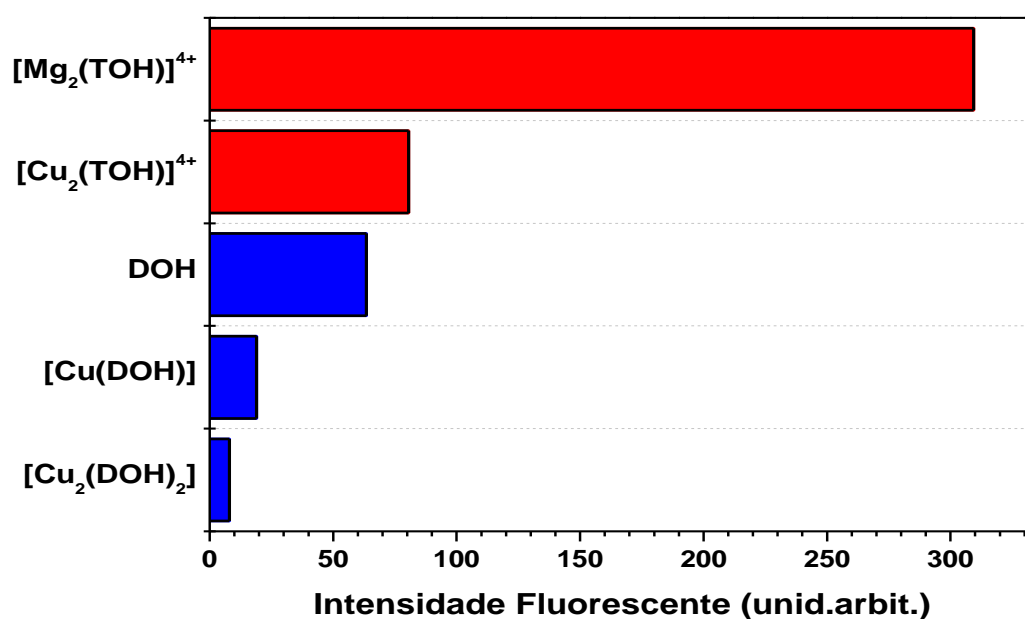
Os espectros de excitação e emissão fluorescente dos respectivos complexos, também foram medidos (**Figura 56-58**), e a **Tabela 31** sumariza as concentrações com máxima intensidade fluorescente dos compostos obtidos e os comprimentos de onda máximos de excitação e emissão fluorescente nestas concentrações. Foi observado que para os complexos de cobre analisados a intensidade fluorescente foi suprimida em relação aos seus respectivos ligantes, como ilustra a **Figura 55**. A seguinte ordem crescente de supressão foi observada:  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O < [Cu(DOH)] \cdot 9H_2O < [Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ ; e pode ser visualizada na **Figura 54**.

**Tabela 31.** Valores de concentração com máxima intensidade fluorescente, e comprimentos de onda de excitação e emissão fluorescente máximos nestas concentrações.

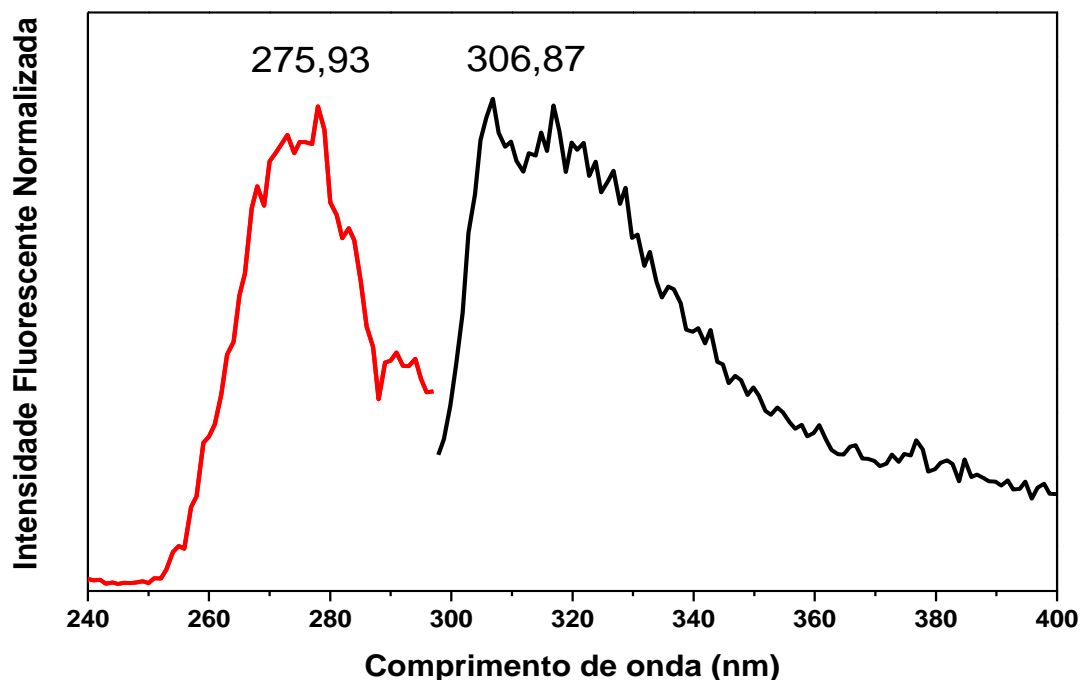
	$[\text{Cu}_2(\text{DOH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{DOH})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}_2(\text{TOH})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<b>Concentração</b> (mol L <sup>-1</sup> )	[10 <sup>-5</sup> ]	[10 <sup>-5</sup> ]	[10 <sup>-5</sup> ]
$\lambda_{\text{exc}}$ (nm)	275,93	270,93	277,96
$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	306,87	305,78	306,87
<b>Deslocamento</b> <b>Stokes (nm)</b>	30,94	34,85	28,91



**Figura 54.** Espectro de emissão fluorescente dos complexos  $[\text{Cu}_2(\text{TOH})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (vermelho),  $[\text{Cu}(\text{DOH})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (azul) e  $[\text{Cu}_2(\text{DOH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (preto). Slit 2,5 nm para ambas as fendas.



**Figura 55.** Comparativo da intensidade fluorescente dos complexos de cobre(II) obtidos a partir de seus precursores, todos em solução de *DMSO*. Slit 2,5 nm para ambas as fendas.  $[10 \mu\text{mol L}^{-1}]$ .



**Figura 56.** Espectro normalizado de emissão fluorescente (**preto**) e excitação (**vermelho**) do complexo  $[\text{Cu}_2(\text{DOH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Slit 2,5 nm para ambas as fendas.

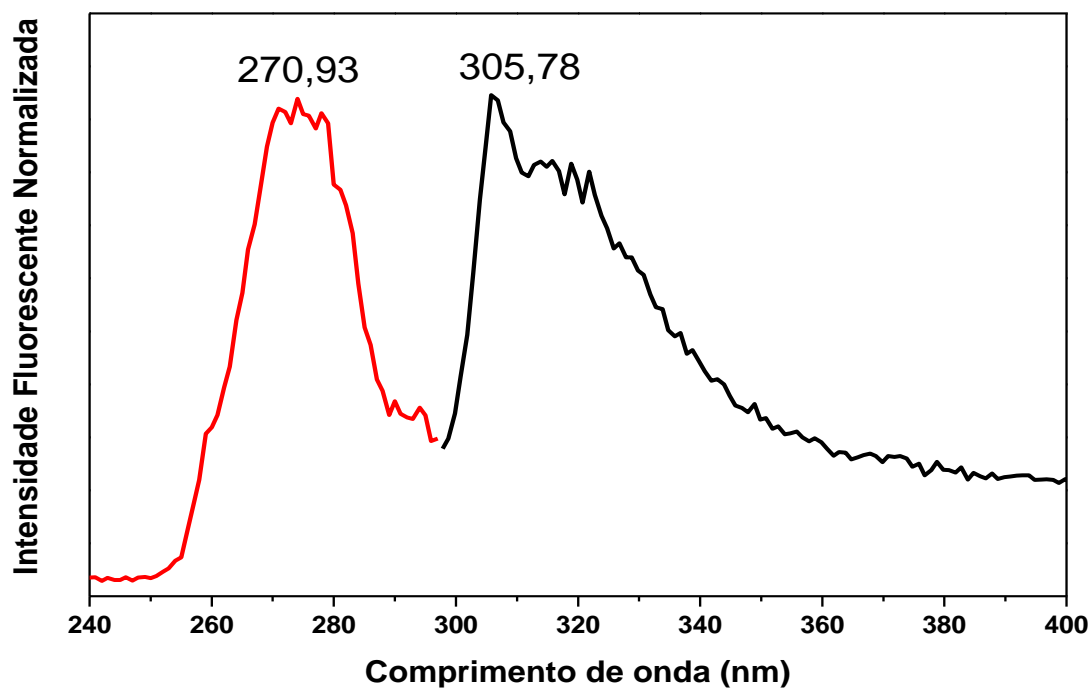


Figura 57. Espectro normalizado de emissão fluorescente (**preto**) e excitação (**vermelho**) do complexo  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ . Slit 2,5 nm para ambas as fendas.

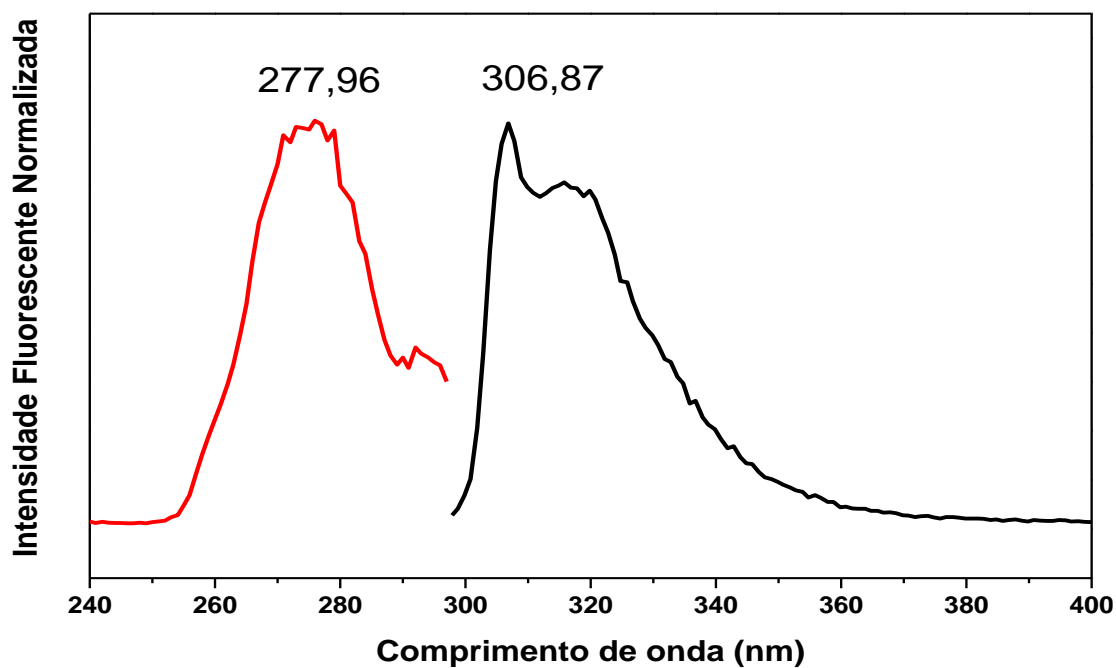
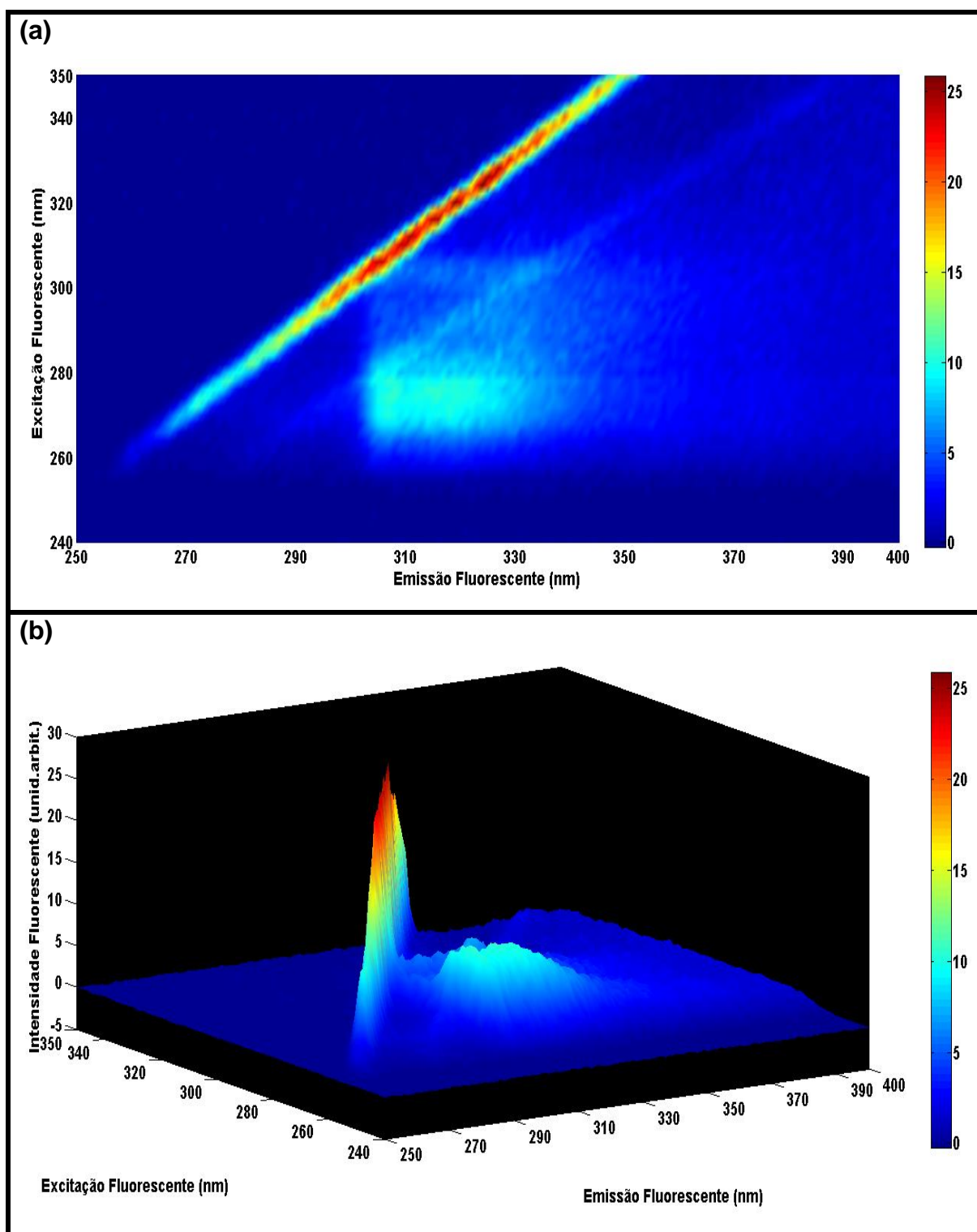


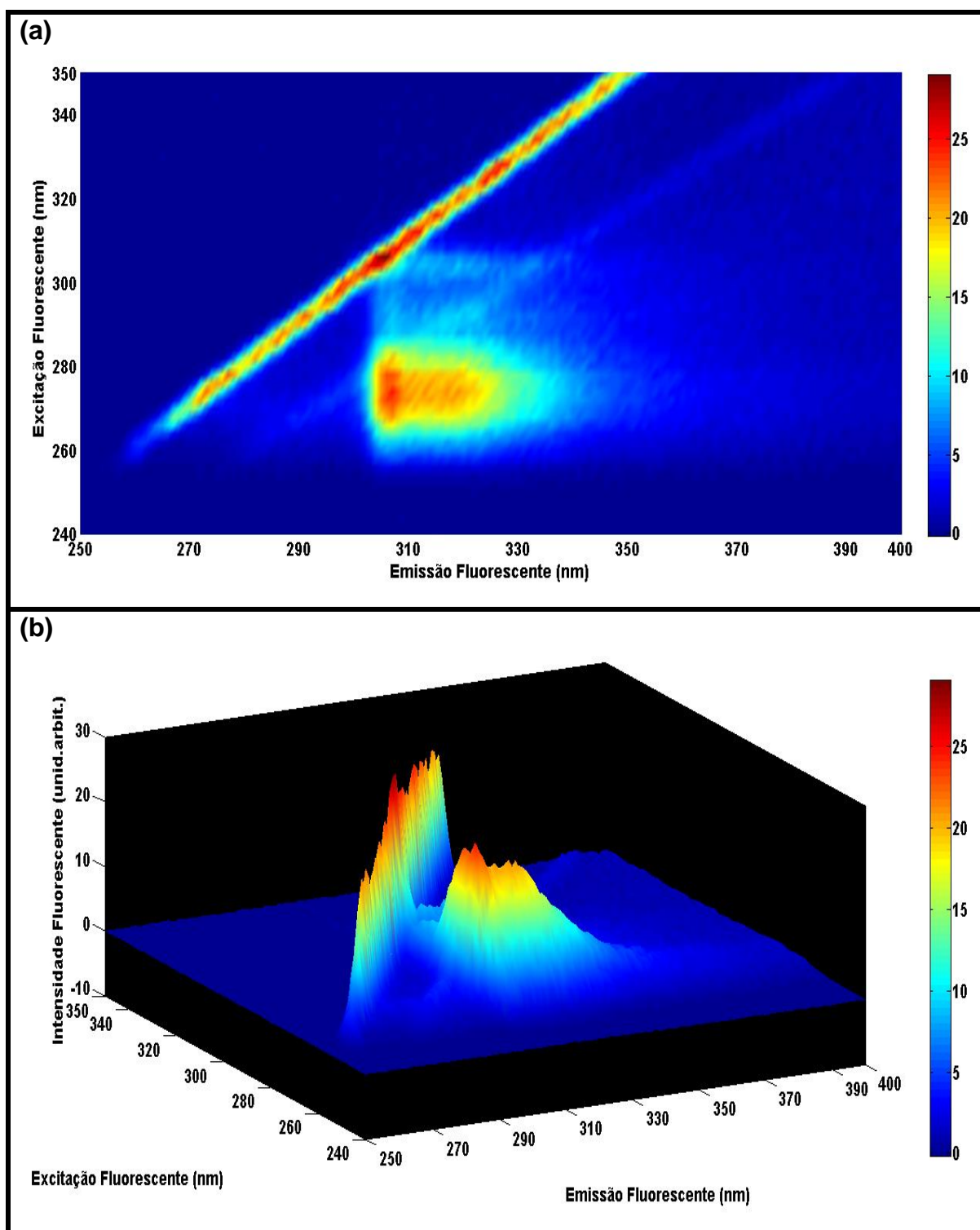
Figura 58. Espectro normalizado de emissão fluorescente (**preto**) e excitação (**vermelho**) do complexo  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ . Slit 2,5 nm para ambas as fendas.

A supressão dos sistemas fluorescentes dos complexos de cobre(II) também podem ser explicados através do efeito *CHEQ* e mecanismo *PET*, já explorado na seção anterior. Ainda para os complexos do ligante *DOH*, podemos observar que o complexo  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$  apresenta maior supressão quando comparado ao complexo mononuclear  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ ; que pode ser explicado pela maior flexibilidade da estrutura no primeiro caso, e que portanto apresenta mais modos vibracionais, estando mais susceptível a perda de energia por relaxação não-radiativa.

As **Figura 59-61** apresentam os espectros de emissão fluorescente em contorno **(a)** e tridimensional (3D) **(b)** para ambos os complexos; onde se pode observar perfis semelhantes aos dos ligantes já discutidos no trabalho.

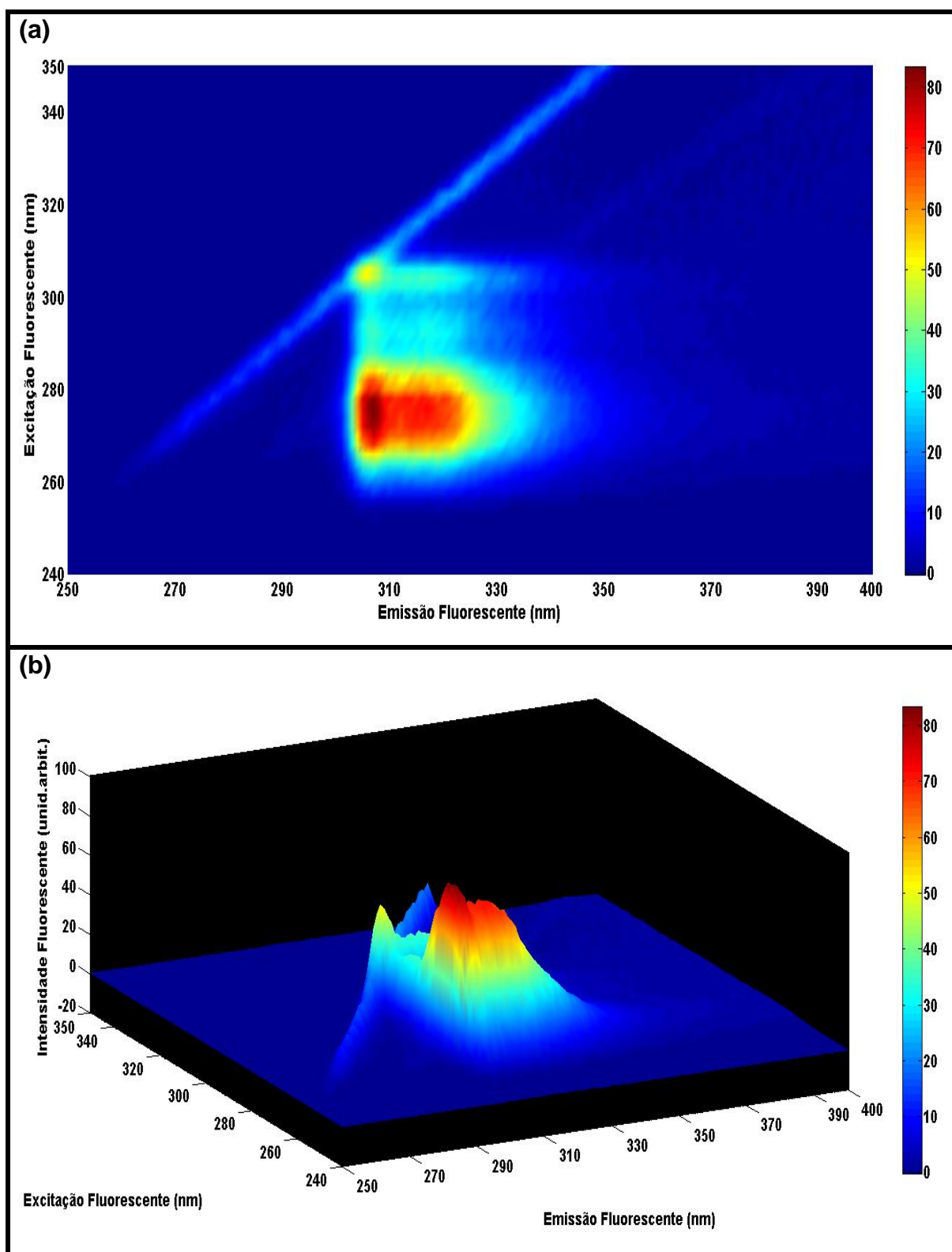


**Figura 59.** Espectro de emissão fluorescente do complexo  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ , ilustrado em contorno (a) e tridimensional (b). Slit 2,5 nm para ambas as fendas.



**Figura 60.** Espectro de emissão fluorescente do complexo  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ , ilustrado em contorno **(a)** e tridimensional **(b)**. Slit 2,5 nm para ambas as fendas.





**Figura 61.** Espectro de emissão fluorescente do complexo  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ , ilustrado em contorno (a) e tridimensional (b). Slit 2,5 nm para ambas as fendas.

Foram obtidos os espectros UV-VIS dos complexos  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ ,  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$  e  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$  em estado sólido, pois estes, quando dissolvidos em DMSO mesmo em altas concentrações, não permitiram observar as bandas referentes às transições “*d-d*”, possivelmente devido à sobreposição com outras bandas mais intensas decorrentes da coordenação com moléculas do solvente. Os espectros de absorção obtidos em solução não serão ilustrados aqui, pois apresentam um perfil espectral semelhante aos obtidos para os seus respectivos ligantes, com bandas na região de 280 a 304 nm, referentes às transições internas dos ligantes do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Portanto a discussão será focada nas bandas de transições do tipo *TCLM* e de campo cristalino.

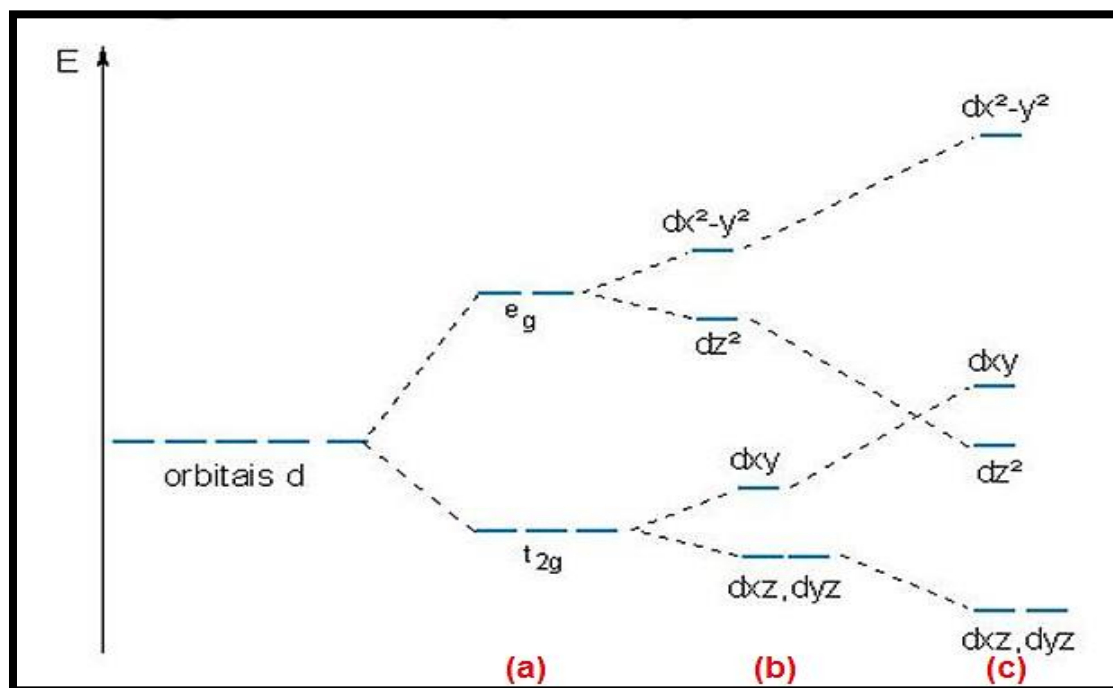
A **Figura 63** apresenta o espectro de absorção dos complexos sólidos, na região de 350 a 1000 nm, onde pode ser observado que o campo ligante imposto pelo ligante *DOH* é maior que do ligante *TOH*, pois seus complexos apresentam bandas de energias maiores nessa região. A **Tabela 32** mostra os comprimentos de onda das bandas observadas e suas atribuições-tentativas.

Segundo Rajendran Uma e colaboradores [134], para os complexos com o ligante *DOH* que possuem coordenação através dos grupos fenolato, as bandas mais intensas na região de 375 nm (e seu ombro em 451 nm) e 385 nm podem ser atribuídas à transições de transferência de carga (TC) do tipo  $d\pi Cu^{2+} \rightarrow p\pi O^-$  e/ou  $p\pi O^- \rightarrow d\pi Cu^{2+}$ , não podendo ser distinguidas. Para o complexo de cobre com o ligante *TOH* a banda intensa na região de 408 nm (com um pequeno ombro em 507 nm) também foi tentativamente atribuída à transição de transferência de carga.

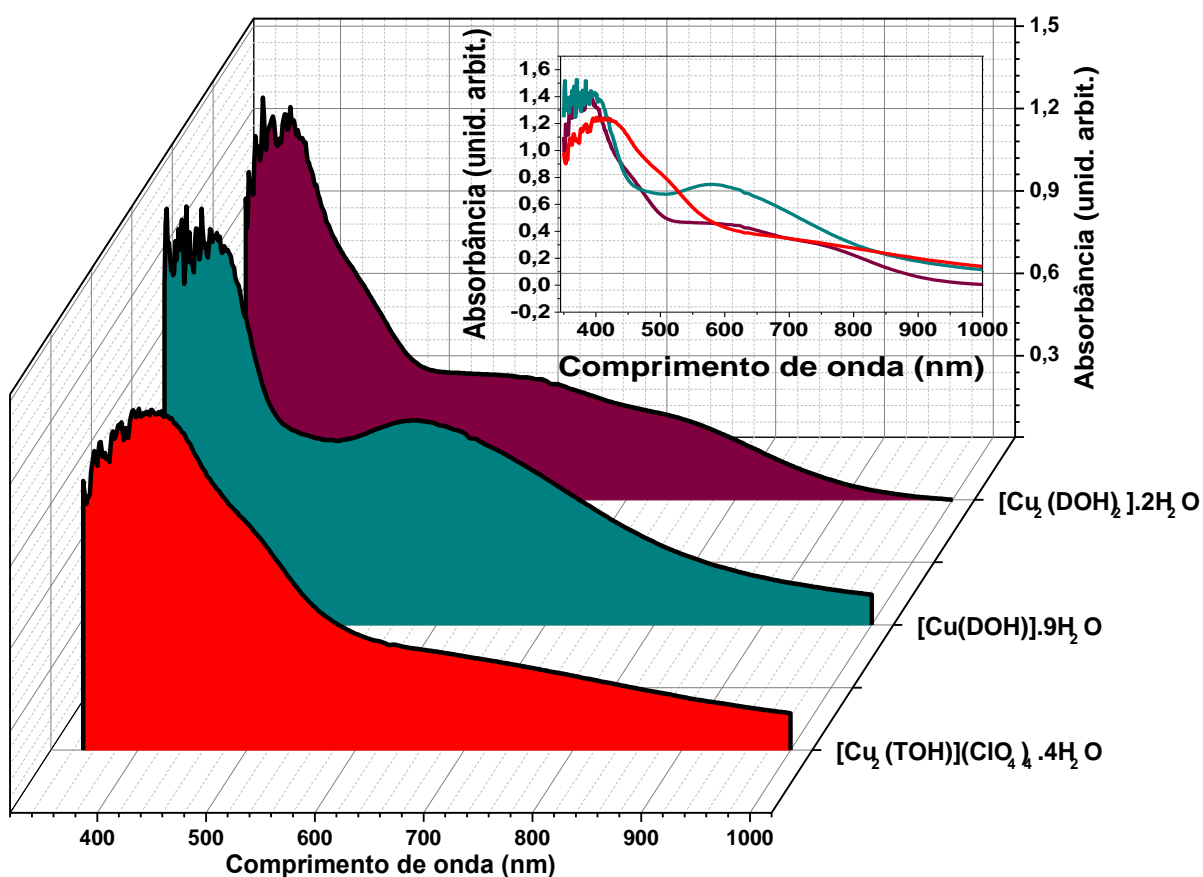
As demais bandas obtidas nos espectros se referem às transições “*d-d*” que são proibidas por Laporte, por isso apresentam intensidade baixa e se encontram na região correspondente a cor dos complexos. Tais bandas são o resultado do conjunto de transições:  $z^2 \rightarrow x^2 - y^2$ ,  $xy \rightarrow x^2 - y^2$  e  $(xz, yz) \rightarrow x^2 - y^2$  em ordem crescente de energia, e por isso mostram-se alargadas.

O fato de não termos as estruturas cristalinas de todos os complexos, impede estabelecer de forma inequívoca o modo de ligação dos ligantes. Contudo, os dados de *EPR*, conforme foram discutidos (**Seção 4.3.3**) sugerem uma configuração quadrado planar para ambos os complexos estudados. Assim, na **Figura 62** pode ser observado o diagrama de energia dos orbitais “*d*” em um complexo octaédrico ( $O_h$ )

(a), e sofrendo alongamento no eixo z em distorção tetragonal (b); até atingir o limite da configuração quadrado planar ( $D_{4h}$ ) (c). Em alguns casos é possível observar o orbital " $d_z^2$ " abaixo dos orbitais " $d_{xz}, d_{yz}$ ".



**Figura 62.** Diagrama de energia dos orbitais "d" de um metal em (a) geometria octaédrica ( $O_h$ ); (b) e (c) geometria quadrado planar ( $D_{4h}$ ) formados a partir do afastamento das ligações ao longo do eixo z.



**Figura 63.** Espectros de absorção UV-VIS dos complexos sólidos de  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$  (violeta),  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$  (ciano) e  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$  (vermelho).

**Tabela 32.** Atribuição tentativa das bandas do espectro de absorção UV-VIS dos complexos de cobre(II).

$Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$	Banda (nm)		Atribuição [97]
	1	408	TC
	2	507 (ombro)	TC
	3	704	d-d
$[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$	Banda (nm)		Atribuição [97]
	1	384	TC
	2	582	d-d

$[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$	Banda (nm)		Atribuição [97]
	1	375	TC
	2	451 (ombro)	TC
	3	612	d-d
	4	744 (ombro)	d-d

#### 4.3.5 Modelagem Molecular

Na ausência de resultados definitivos sobre a estrutura molecular da maioria dos compostos preparados, realizamos a modelagem molecular em nível semi-empírico utilizando a rotina de mecânica molecular ( $MM^+$ ) do programa *HYPERCHEM<sup>TM</sup>*. Os resultados estão mostrados nas **Figura 64-68** considerando o ambiente no vácuo. No caso das **Figura 67-68** foram realizadas duas modelagens, que ilustram complexos 2:1 e 4:2 ( $Cu^{2+}:DPy$ ), respectivamente; baseado nos complexos obtidos para o ligante *DOH*. Ainda é importante ressaltar que para esses compostos, o ambiente de coordenação pode ser representado por moléculas do solvente (*DMSO*) e/ou íons cloreto, como discutido anteriormente.

Podemos especular sobre o motivo das dificuldades encontradas na cristalização dos compostos, visto tratar-se de estruturas muito grandes e flexíveis, comprometendo o empacotamento cristalino.

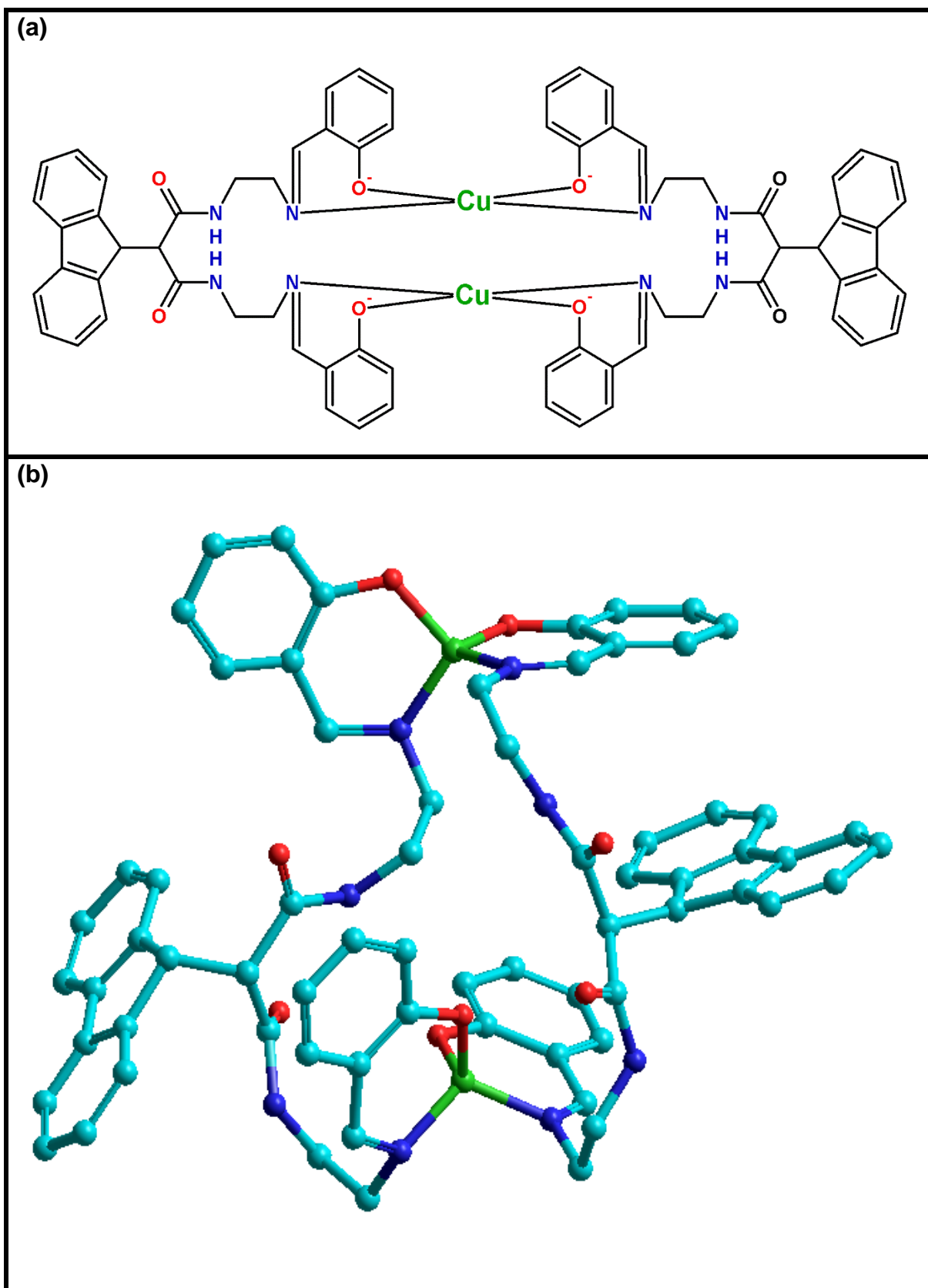
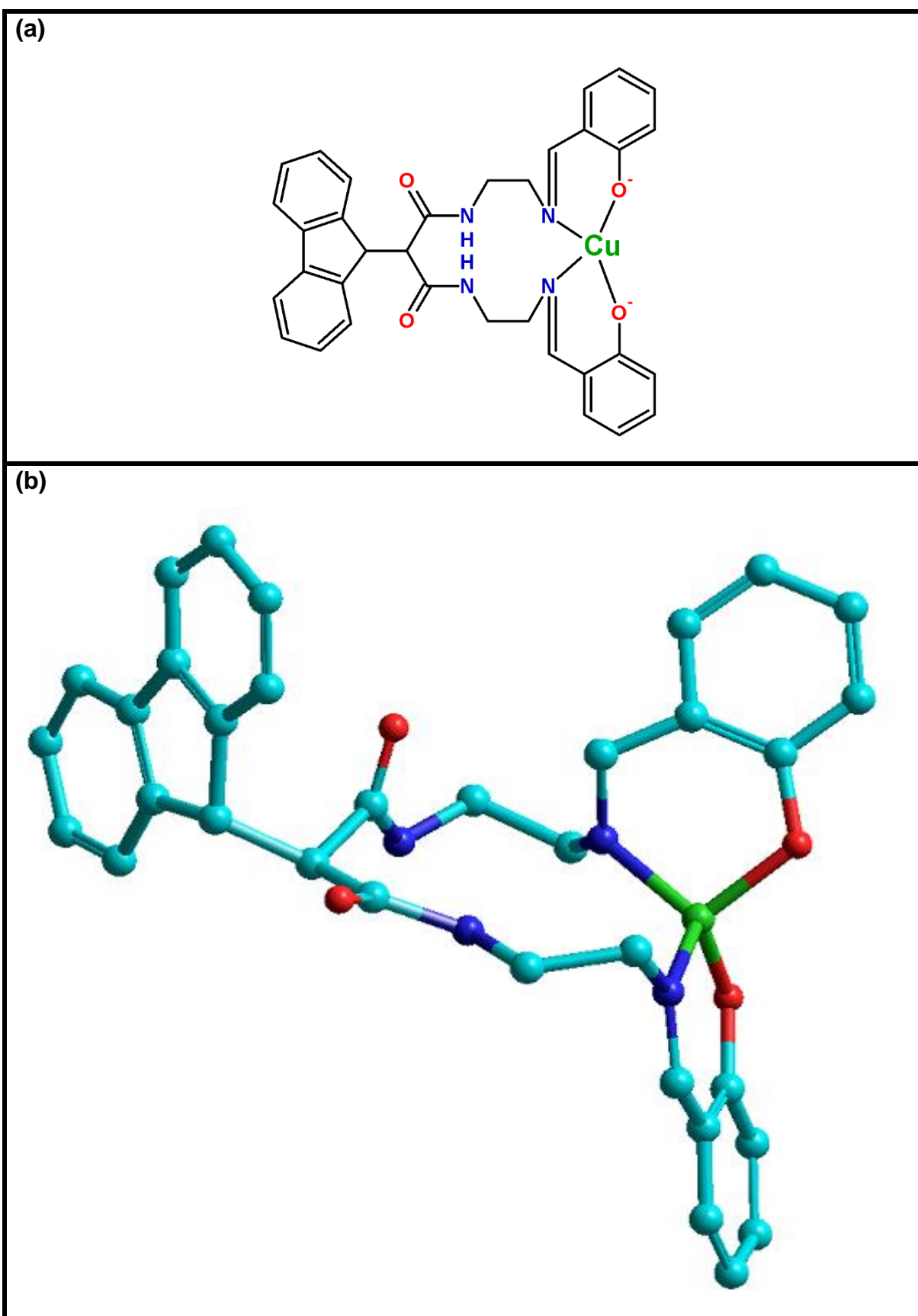
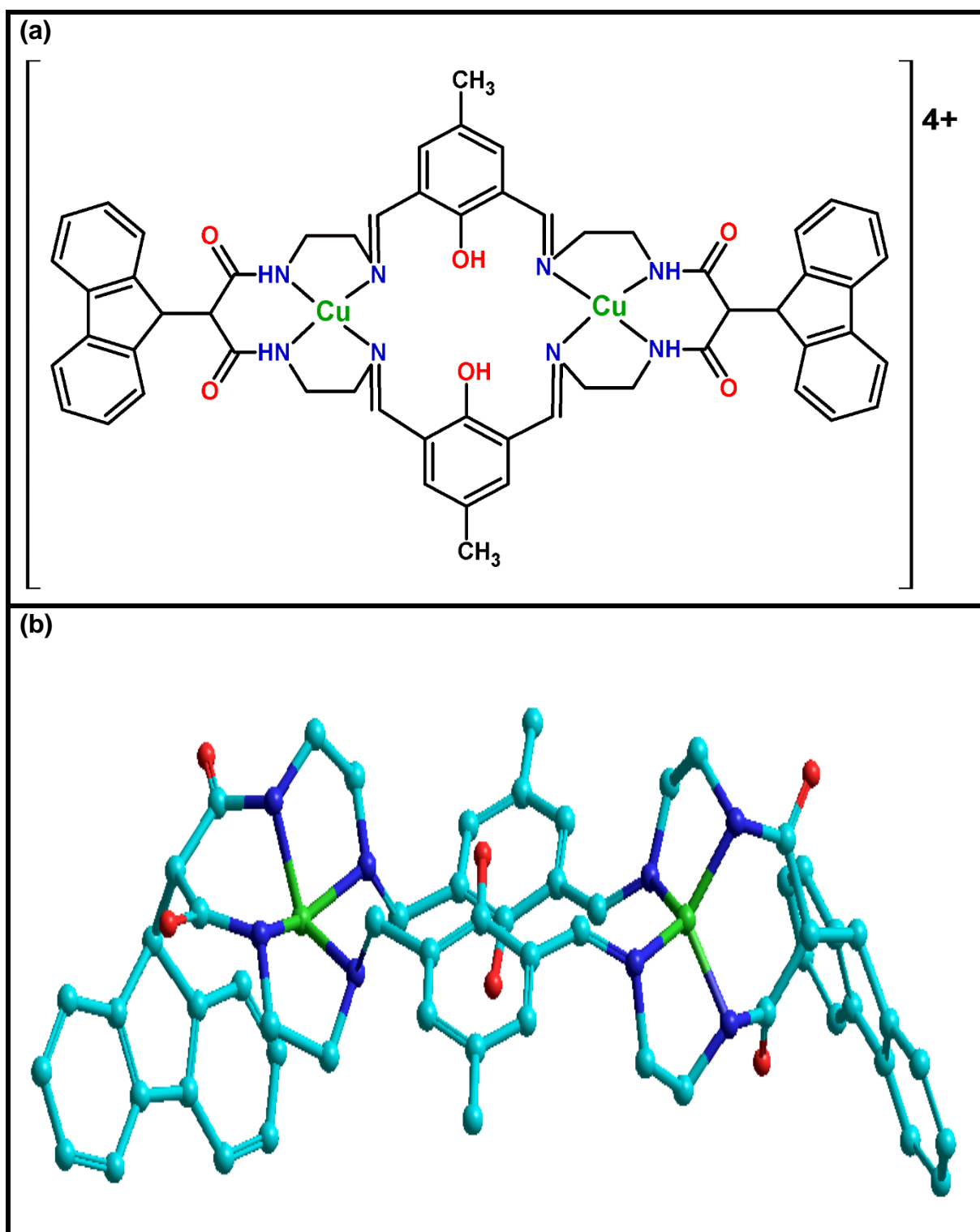


Figura 64. (a) Complexo  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ . (b) Modelagem molecular para o complexo  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ .

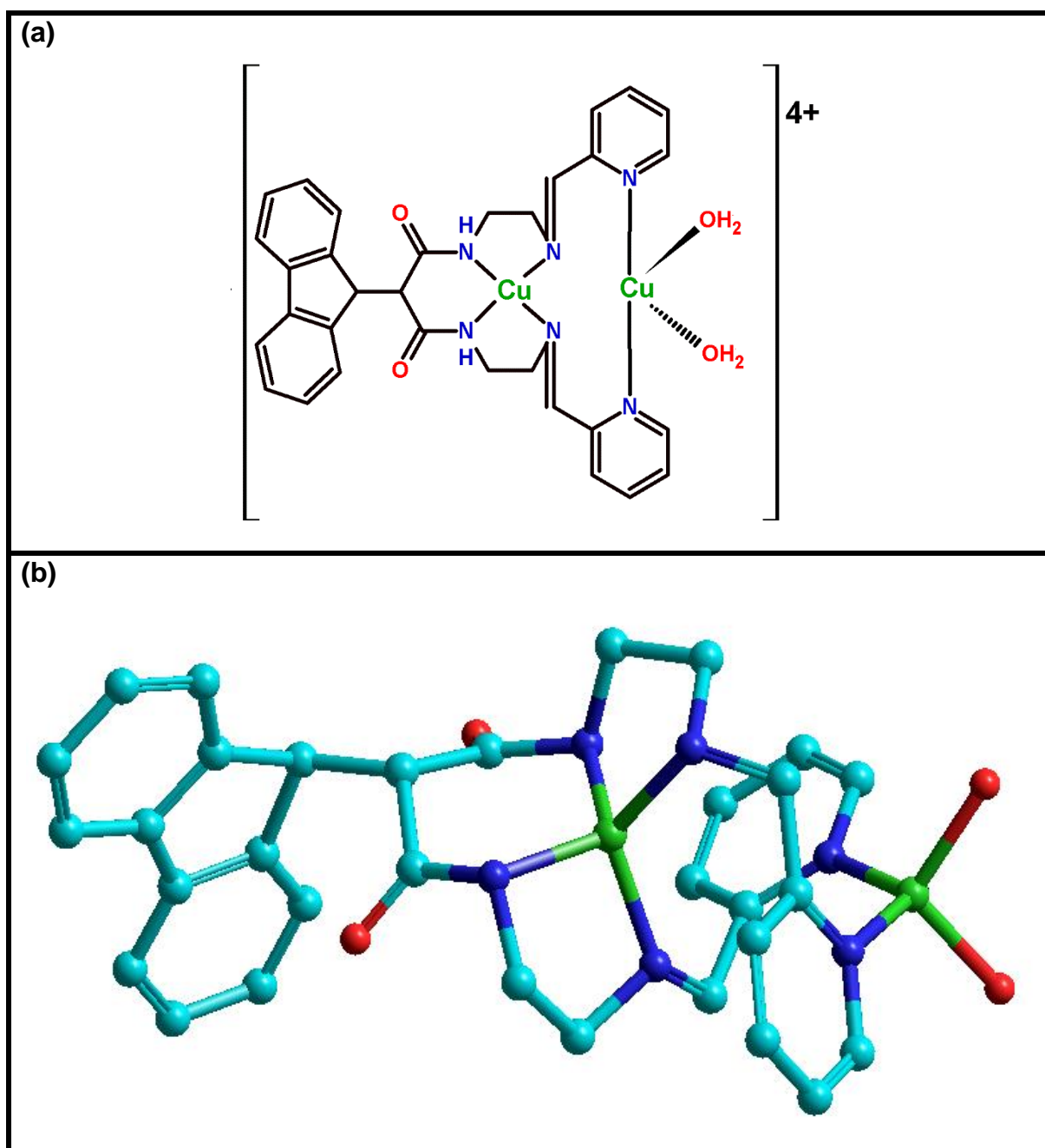


**Figura 65.** (a) Complexo  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ . (b) Modelagem molecular para o complexo  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ .

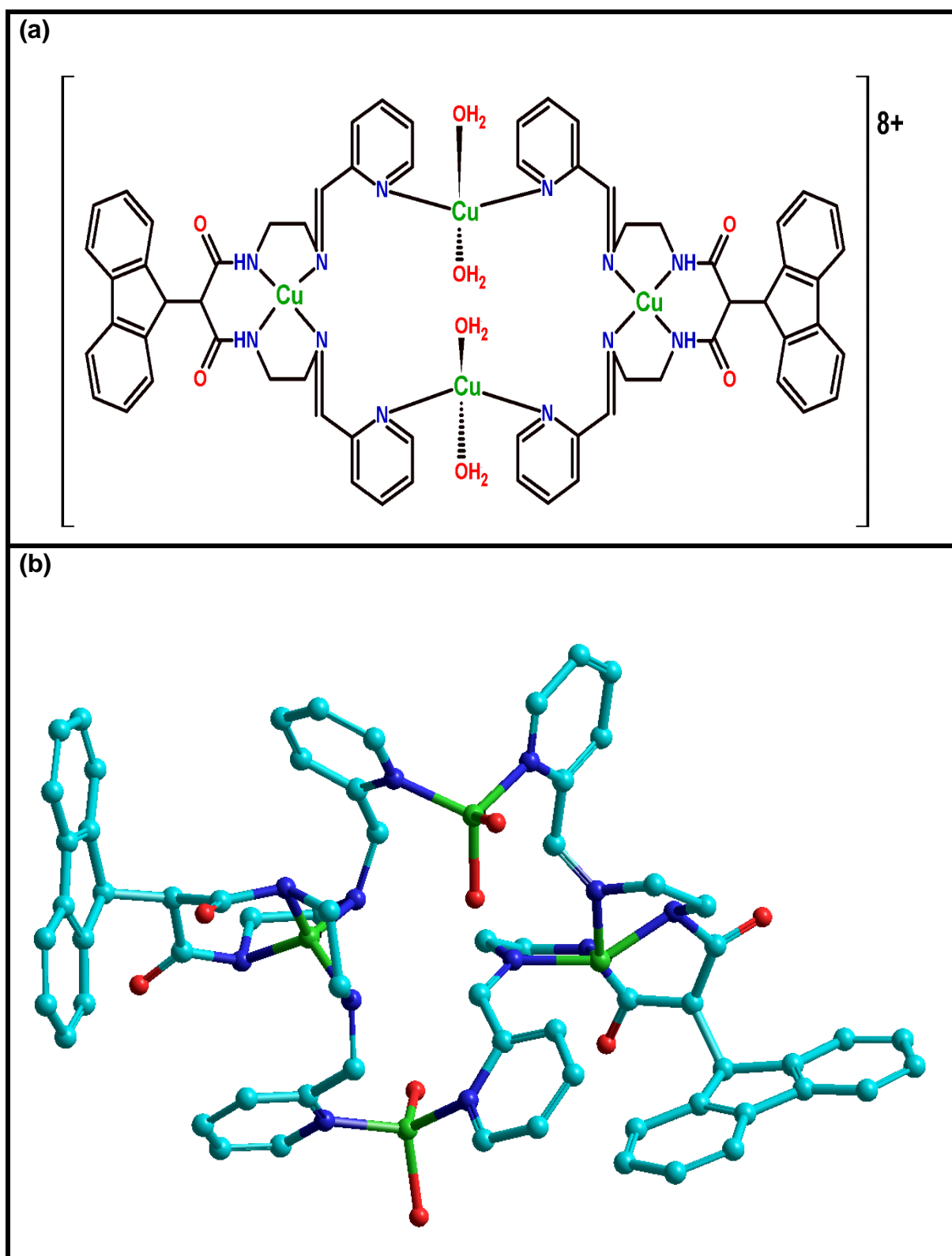


**Figura 66.** (a) Complexo  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ . (b) Modelagem molecular para o complexo  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ .





**Figura 67.** (a) Complexo  $[Cu_2(DPy)(H_2O)_2]$ . (b) Modelagem molecular para o complexo  $[Cu_2(DPy)(H_2O)_2]$ .



**Figura 68.** (a) Complexo  $[Cu_4(DPy)_2(H_2O)_4]$ . (b) Modelagem molecular para o complexo  $[Cu_4(DPy)_2(H_2O)_4]$ .

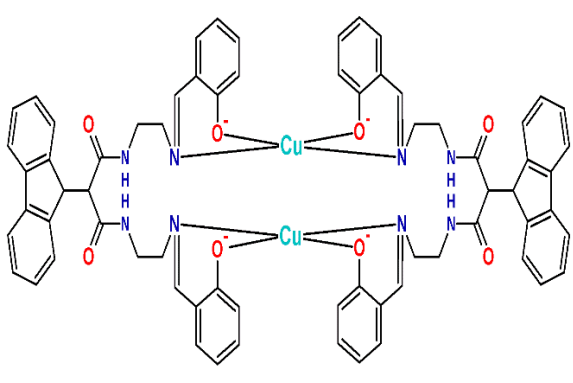
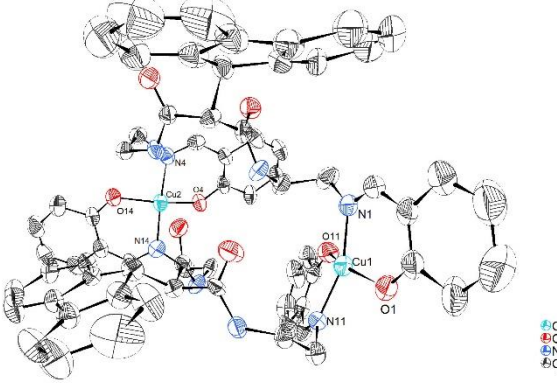
#### 4.3.6 Difractometria de Raios X de monocristal do complexo $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$

Foram obtidos monocristais por difusão de camadas, a partir de água, metanol e a solução do complexo  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$  em *DMSO*. A representação *ORTEP* da estrutura cristalina está ilustrada nas **Figura 69 e 70**, bem como os dados cristalográficos completos estão disponíveis em **Anexo 1**. A **Tabela 33** traz alguns dados sobre a coleta e refinamento das difrações, onde se observa que o complexo cristaliza no sistema “*ortorrômbico*”, com grupo espacial “*Pccn*”.

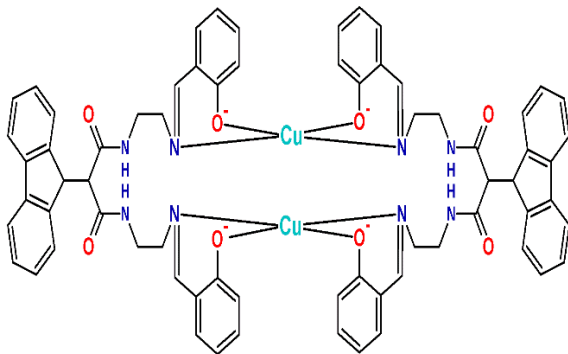
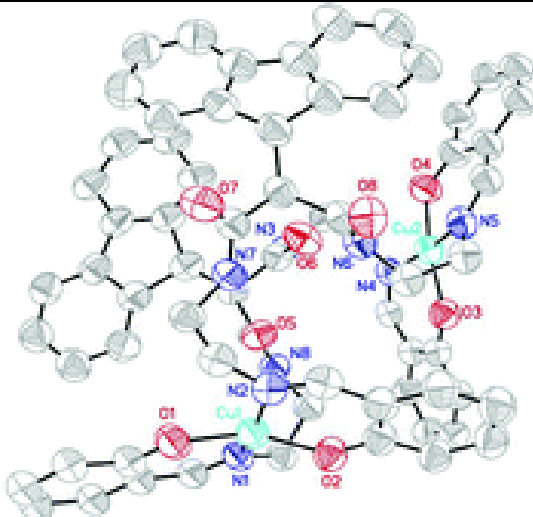
A síntese desse complexo (bem como do seu ligante) foi baseada no procedimento de Qin-Hui Luo e colaboradores [36]. Os autores isolaram o complexo monoidratado  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot H_2O$ , que cristaliza no sistema “*monoclínico*” e grupo espacial “*P2<sub>1</sub>/n*”, como mostra a **Tabela 34**. Portanto, o complexo  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ , obtido neste trabalho, é um polimorfo de empacotamento [135].

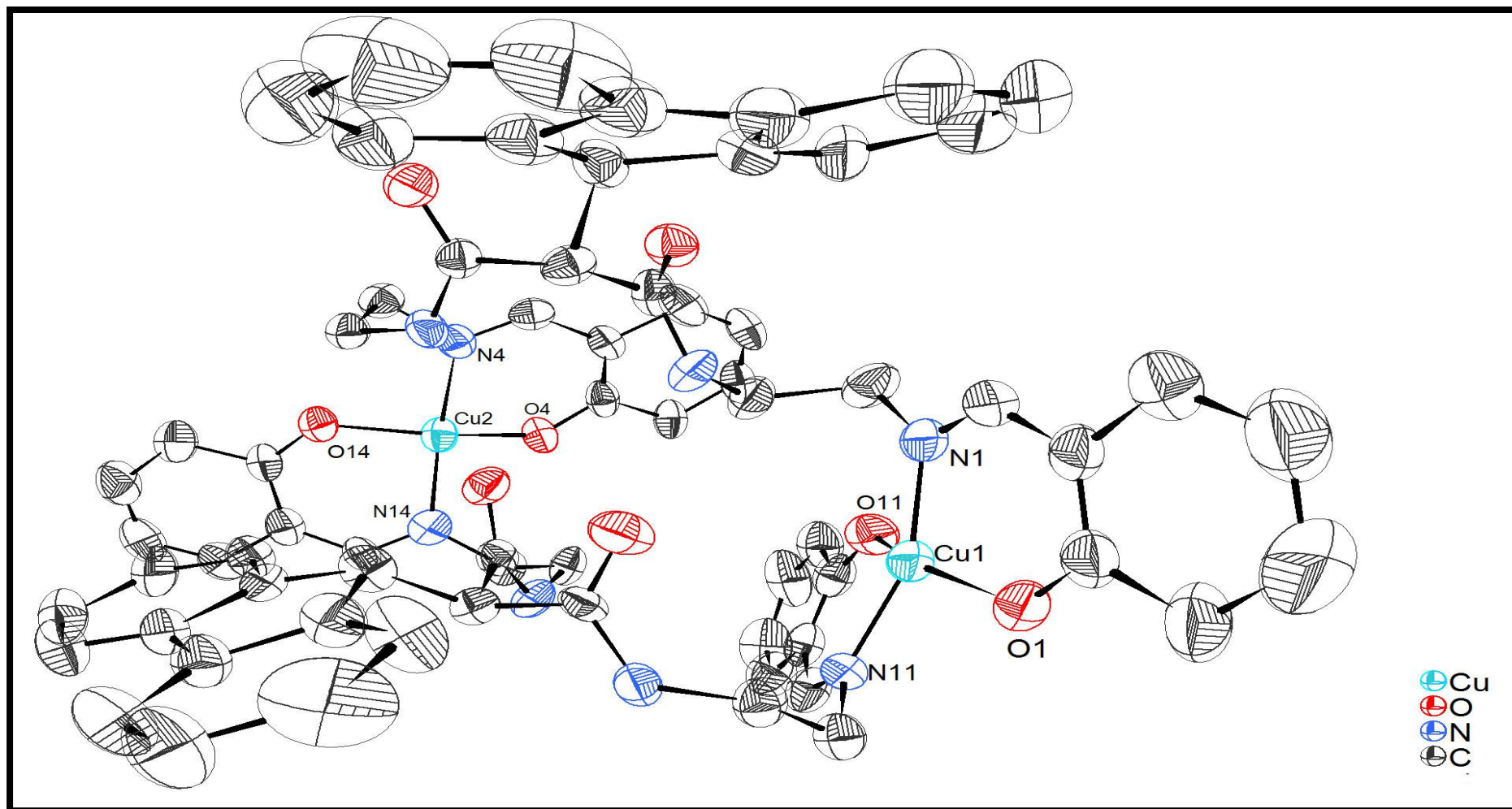
As Figuras mostram uma estrutura com conformação distorcida em razão da flexibilidade do ligante *DOH*. Os centros de cobre estão muito afastados, justificando a ausência de transições de campo metade no espectro de *EPR*. Os ângulos encontrados para as ligações químicas **O1-Cu1-N1**, **O1-Cu1-N11**, **N1-Cu1-O11** e **N11-Cu1-O11** são 93.7(4), 90.2(3), 91.6(4) e 93.8(3)°, respectivamente, e coerentes com uma geometria quadrado planar em torno dos íons de cobre(II).

**Tabela 33.** Principais dados cristalográficos do complexo  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ .

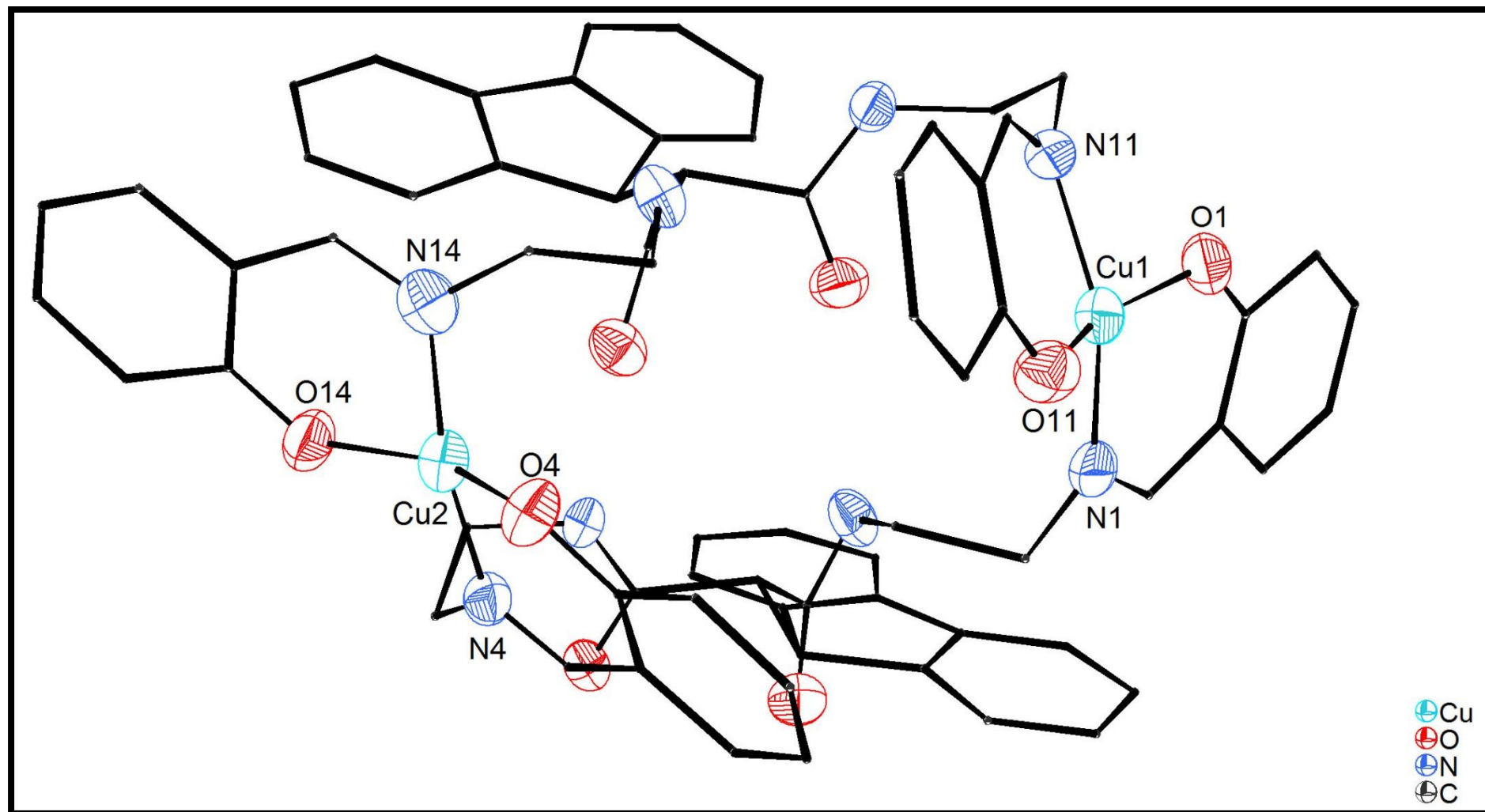
			
Fórmula empírica	C <sub>68</sub> H <sub>64</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub>		
Massa Molar	1280,35 g mol <sup>-1</sup>		
Temperatura	296 K		
Comprimento de onda (Cu-Kα)	1,54178 Å		
Sistema cristalino	Ortorrômbico		
Grupo espacial	P c c n		
Cor do cristal	marrom		
Dimensões de cela unitária	a= 27,6139(10) Å	α= 90°	
	b= 19,5971(7) Å	β= 90°	
	c= 27,5767(10) Å	γ= 90°	
Volume	14923,2(9) Å <sup>3</sup>		
Z	8		
Densidade	1,140 g cm <sup>-3</sup>		
Coeficiente de absorção	1,153 mm <sup>-1</sup>		
Dimensão do cristal	0,305 x 0,294 x 0,144 mm <sup>3</sup>		
Índices R finais	R1= 0,1416 (6480)	wR2=	
		0,4254(11079)	

**Tabela 34.** Principais dados cristalográficos do complexo  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot H_2O$  [36].

			
Fórmula empírica	C <sub>68</sub> H <sub>62</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>9</sub>		
Massa Molar	1262,34 g mol <sup>-1</sup>		
Temperatura	293 K		
Sistema cristalino	Monoclínico		
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n		
Dimensões de cela unitária	a= 13,749(2) Å	α= 90°	
	b= 19,026(3) Å	β= 92,51(1)°	
	c= 24,307(4) Å	γ= 90°	
Z	4		
Coeficiente de absorção	0,732 mm <sup>-1</sup>		
Índices R finais	R1= 0,0420	wR2= 0,1109	



**Figura 69.** Representação ORTEP do complexo binuclear  $[Cu_2(DOH)_2]$  (as moléculas de água de cristalização foram omitidas na representação).



**Figura 70.** Representação *ORTEP* simplificada do complexo binuclear  $[Cu_2(DOH)_2]$  (as moléculas de água de cristalização foram omitidas na representação).

## 5. Considerações Finais

Para o nosso grupo de pesquisa, este trabalho pode ser considerado pioneiro no que diz respeito ao estudo de ligantes com propriedades fotoluminescentes. A partir do qual foi possível estudar ligantes macrocíclicos e acíclicos contendo uma unidade fluorescente ativa, frente a diversos íons metálicos, bem como seu comportamento como possíveis sensores fluorescentes para a detecção seletiva de um íon específico. Desta forma este estudo proporcionou um novo direcionamento dentro do grupo em relação aos trabalhos futuros.

Os ligantes *DPy*, *DOH* e *TOH* (isolado por síntese template) foram sintetizados e caracterizados por *CHN*, *FTIR*, *UV-VIS*, *espectrometria de massas*, *fluorescência*, *<sup>1</sup>H-RMN*, *<sup>13</sup>C-RMN*, obtendo-se resultados satisfatórios. O ineditismo da grande maioria dos compostos estudados é um fator de grande relevância neste trabalho, visto que trata-se de uma linha de pesquisa nova no grupo. No que concerne a química de coordenação dos ligantes, eles possuem muitos átomos doadores capazes de se coordenar ao centro metálico. Apesar das dificuldades para a obtenção de monocristais, os estudos de caracterização em solução permitiram propor os modos de coordenação mais prováveis em cada caso.

Os resultados mostraram uma significativa supressão da fluorescência do ligante *DPy* (*CHEQ*) causada por processos de transferência de elétron fotoinduzida (*PET*). O estudo permitiu expandir nossa compreensão sobre as propriedades de potenciais sensores para a detecção de íons metálicos. As medidas fotofísicas mostraram os ligantes possuem uma estrutura muito flexível, comprometendo os rendimentos quânticos devido aos diversos modos vibracionais que estes podem apresentar. Ligantes luminescentes menores e mais rígidos parecem ser mais promissores para atender o objetivo.

O limite de detecção (*LOD*) obtido para o sistema *DPy* na presença de íons cobre(II) foi de 0,038  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , um valor consideravelmente baixo em relação à trabalhos similares da literatura. Ainda para esse sistema, os gráficos de Job, Stern-Volmer e Benesi-Hildebrand indicaram uma estequiometria 2:1 (metal:ligante) e uma alta constante de afinidade metal-ligante ( $2 \times 10^{12} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ ), indicando um complexo muito estável em solução. Desta forma, como um dos resultados mais relevantes do



trabalho, destaca-se a possível utilização do ligante *DPy* como um “quimiossensor fluorescente” para a detecção de íons cobre(II), apresentando alta sensibilidade. Entretanto, a aplicação é limitada para o meio não-aquoso, em solução de *DMSO*.

Os complexos de cobre, a partir dos ligantes *DOH* e *TOH*, sintetizados neste trabalho, foram caracterizados por *CHN*, *FTIR*, *UV-VIS*, *espectrometria de massas*, *fluorescência* e *EPR*. A espectrometria de massas indicou a binuclearidade para os complexos  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$  e  $[Cu_2(TOH)](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$  e a mononuclearidade para o complexo  $[Cu(DOH)] \cdot 9H_2O$ , embora os espectros de *EPR* tenham sinalizado a existência de equilíbrios de complexos mononucleares. Dentre os compostos estudados, tivemos sucesso na resolução da estrutura cristalina para o complexo  $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$ , mostrando que se trata de uma forma polimórfica de outro hidrato-complexo relado na literatura e, que cristaliza em um sistema ortorrômbico. O complexo binuclear contém duas unidades do ligante *DOH*, coordenado através dos nitrogênios imínicos e dos grupos fenolatos. Os centros metálicos estão muito distantes, justificando a ausência de comunicação intermetálica, assim evidenciada pelo espectro de *EPR*.

**6. Referências Bibliográficas**

1. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de análise instrumental**. 8ª. ed. São Paulo: Thomson Brooks, 2007.
2. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6ª. ed. São Paulo: Thomson-Brooks/Cole, 2007.
3. VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
4. LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 2ª. ed. Cambridge: Cambridge University Press., 1999.
5. RENDELL, D. **Fluorescence and phosphorescence spectroscopy**. Londres: ACOI, 1987.
6. NICKEL, B. Pioneers in photochemistry. From the Perrin diagram to the Jablonski diagram. **EPA - Newsletter**, v. 58, p. 9-38, 1996.
7. SCHULMAN, S. G. **Fluorescence and phosphorescence spectroscopy: physicochemical principles and practice**. Oxford: Pergamon Press, 1977.
8. ATKINS, P. et al. **Shriver & Atkins: Inorganic chemistry**. 4ª. ed. Oxford: Oxford University Press, 2006.
9. HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and Spectroscopy- An introduction to vibrational and electronic spectroscopy**. New York: Dover Publications, 1989.
10. HUHEEY, J. E. et al. **Inorganic chemistry**. 4ª. ed. New York: Pearson, 1993.
11. SUBRAMANIAN, N.; OLIVEIRA, S. F. Algumas considerações sobre a regra de Hund e a estrutura eletrônica de átomos. **Química Nova**, v. 20, p. 313-318, 1997.

12. LAJUNEN, L. H. J.; PERAMAKI, P. **Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission**. 2<sup>a</sup>. ed. London: The Royal Society of Chemistry, 2004.
13. WARDLE, B. **Principles and Applications of Photochemistry**. 3<sup>a</sup>. ed. Manchester: Wiley, 2009.
14. PUC. **Espectrometria de Fluorescência Molecular**. Rio de Janeiro. Certificação digital nº0212136/CA.
15. CROSBY, G. A.; DEMAS, J. N. The measurement of photoluminescence quantum yields. A review. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 75, p. 971-1024, 1971.
16. FERY-FORGUES, S.; LAVABRE, D. Are fluorescence quantum yields so tricky to measure? A demonstration using familiar stationery products. **Journal of Chemical Education**, v. 76, p. 1260-1264, 1999.
17. MELHUISH, W. H. Quantum efficiencies of fluorescence of organic substances: effect of solvent and concentration of the fluorescent solute. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 65, p. 229-235, 1961.
18. BROUWER, A. M. Standards for photoluminescence quantum. **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, p. 2213-2228, 2011.
19. LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 85<sup>a</sup>. ed. New York: CRC Press LLC, 2005.
20. PUC. **Técnicas Experimentais**. Rio de Janeiro. Certificação digital nº0521270/CA.
21. LAVIS, L. D.; RAINES, R. T. Bright ideas for chemical biology. **ACV Chemical Biology**, v. 3, p. 142-155, 2008.
22. FABBRIZZI, L.; POGGI, A. Sensors and Switches from Supramolecular Chemistry. **Chemistry Society Reviews**, v. 24, p. 197-202, 1995.

23. LEHN, J.-M. **Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives**. Weinheim: VCH, 1995. 262 p.
24. PEDERSON, C. J.; LEHN, J.-M.; CRAM, D. J. Crowns and crypts: A fascinating group of multidentate macrocyclic ligands. **Indian Academy of Sciences**, v. 6, p. 71-79, 2001.
25. KIMURA, E. Developments in functionalization of macrocyclic polyamines. **Pure and Applied Chemistry**, v. 61, p. 823-828, 1989.
26. KIMURA, E. Macrocyclic polyamines with pendent phenol, catechol, hydroquinone, and pyridine group. **Pure and Applied Chemistry**, v. 58, p. 1461-1466, 1986.
27. SHIONOYA, M. et al. Multipoint Molecular Recognition of Nucleobases by a New Zinc(II) Complex of Acridine-Pendant Cyclen (Cyclen = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane). **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, p. 3848-3859, 1994.
28. KIMURA, E. et al. Structure and O<sub>2</sub> uptake properties of a novel nickel(II) complex of pyridyl-pendant dioxocyclam [1-(2-pyridyl)methyl-5, 7-dioxo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane]. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 2, p. 74-82, 1997.
29. KIMURA, E. Macrocyclic polyamine zinc(II) complexes as advanced models for zinc(II) enzymes. **Progress in Inorganic Chemistry**, v. 41, p. 443-491, 1994.
30. LUO, Q.-H. et al. A study on dismutation mechanism of superoxide ion by a macrocyclic copper(II) complex of dioxotetraamine. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 53, p. 397-402, 1998.
31. KIMURA, E. Roles of zinc(II) ion in zinc enzymes. **Pure and Applied Chemistry**, v. 65, p. 355-359, 1993.
32. FABBRIZZI, L. et al. A Sleeping Host Awoken by Its Guest: Recognition and Sensing of Imidazole-Containing Molecules Based on Double Cu(II)

Translocation inside a Polyaza Macrocyclic. **Angewandte Chemie**, v. 43, p. 5073-5077, 2004.

33. FABBRIZZI, L. et al. An Anthracene-Based Fluorescent Sensor for Transition Metal Ions. **Angewandte Chemie**, v. 33, p. 1975-1977, 1994.
34. FABBRIZZI et al. Redox Switching of Anthracene Fluorescence through the CuI /CuI Couple. **Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 3581-3582, 1995.
35. LUO, Q.-H. et al. A new dioxotetraamine ligand appended with fluorenyl and its copper(II) complex. Synthesis, crystal structure and solution behavior. **Inorganica Chimica Acta**, v. 295, p. 48-55, 1999.
36. LUO, Q.-H. et al. New fluorenyl-substituted ditopic dioxotetraamine ligands and their copper(II) complexes—synthesis, crystal structure, magnetic properties and solution behavior. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 18, p. 2487–2494, 2008.
37. LUO, Q.-H. et al. A study on the reaction of copper complex of dioxotetraamine with superoxide ion by spectrophotometry and pulse radiolysis. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, p. 66-74, 2004.
38. LUO, Q.-H. et al. A dioxotetraamine fluorenyl ligand and its nickel(II) complex — crystal structure and fluorescent sensing properties in aqueous solution. **Polyhedron**, v. 20, p. 2807–2812, 2001.
39. LUO, Q.-H. et al. New Fluorenyl-Substituted Dioxotetraamine Ligands and Their Copper(II) Complexes 2 Crystal Structure and Fluorescent Sensing Properties in Aqueous Solution. **European Journal of the Inorganic Chemistry**, v. 3, p. 664-670, 2002.
40. KOIDE, K.; SONG, F.; GARNER, A. L. A Highly Sensitive Fluorescent Sensor for Palladium Based on the Allylic Oxidative Insertion Mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 12354–12355, 2007.

41. ZHAO, M. et al. A rhodamine-based chromogenic and fluorescent chemosensor for copper ion in aqueous media. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 135, p. 625–631, 2009.
42. MU, H. et al. A novel colorimetric and fluorescent chemosensor: synthesis and selective detection for Cu(II) and Hg(II). **Tetrahedron Letters**, v. 48, p. 5525–5529, 2007.
43. MEI, L. et al. A new fluorescent probe of rhodamine B derivative for the detection of copper ion. **Talanta**, v. 72, p. 1717–1722, 2007.
44. ZHOU, Y. et al. A new Schiff base based on vanillin and naphthalimide as a fluorescent probe for Ag<sup>+</sup> in aqueous solution. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 88, p. 56-59, 2012.
45. HUANG, K. et al. Multisignal Chemosensor for Cr(III) and Its Application in Bioimaging. **Organic Letters**, v. 10, p. 2557–2560, 2008.
46. AKSUNER, N. et al. Highly sensitive sensing of zinc(II) by development and characterization of a PVC-based fluorescent chemical sensor. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 78, p. 1133–1138, 2011.
47. LI, F. et al. FRET-based sensor for imaging chromium(III) in living cells. **Chemical Communications**, v. 29, p. 3387-3389, 2008.
48. PARK, M. S. et al. A new acridine derivative as a fluorescent chemosensor for zinc ions in an 100% aqueous solution: a comparison of binding property with anthracene derivative. **Tetrahedron Letters**, v. 47, p. 8129–8132, 2006.
49. BAI, R. et al. 2,6-Substituted pyridine derivative-containing conjugated polymers: synthesis, photoluminescence and ion-sensing properties. **Polymer Chemistry**, v. 2, p. 1699-1705, 2011.
50. JU, C.-C. et al. A fluorescent probe for both pH and Zn(II) based on 2-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenol. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 79, p. 1876–1880, 2011.

51. FABBRIZZI, L. et al. Fluorescent molecular sensing of amino acids bearing an aromatic residue. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 11, p. 2108-2113, 2001.
52. TANG, L. et al. Single sensor for two metal ions: Colorimetric recognition of Cu(II) and fluorescent recognition of Hg(II). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 78, p. 1168–1172, 2011.
53. DI CASA, M. et al. A novel fluorescence redox switch based on the formal Nill /Nil couple. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 11, p. 1671-1675, 2001.
54. ZHANG, G. et al. A fluorescence chemosensor based on imidazo [1,2-a] quinoline for Al(III) and Zn(II) in respective solutions. **RSC Advances**, v. 5, p. 100873-100878, 2015.
55. MENG, Q. et al. A reversible fluorescence chemosensor for sequentially quantitative monitoring copper and sulfide in living cells. **Talanta**, v. 143, p. 294-301, 2015.
56. SHEN, Y.-M. et al. A new turn-off fluorescence chemosensor for hydrogen peroxide based on carbazole derivative in aqueous solution. **Advanced Materials Research**, v. 1006, p. 821-825., 2014.
57. SINGH, A. K. et al. A schiff base ligand of coumarin derivative as an ICT-based fluorescence chemosensor for Al (III). **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 239, p. 1109-1117, 2017.
58. KURSUNLU, A. N.; SAHIN, E.; GULER, E. Cu (II) Chemosensor Based on a Fluorogenic Bodipy-Salophen Combination: Sensitivity and Selectivity Studies. **Journal of Fluorescence**, 26, 2016. 1997-2004.
59. IUPAC Compendium of chemical terminology - the gold book. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org>>. Acesso em: 16 janeiro 2017.
60. GARBELINI, E. R. **Compostos de coordenação com o ligante semicarbazona-2-formilpiridina: um estudo de correlação entre estrutura**

**molecular e propriedades espectroscópicas.** Universidade Federal do Paraná. Dissertação de Mestrado. Curitiba. Paraná. 2012.

61. SAMULEWSKI, R. B. **Complexos macrocíclicos polinucleares mediados por ponte cianeto. Síntese, caracterização e aplicações em química supramolecular.** Universidade Federal do Paraná. Dissertação de Mestrado em Química. Curitiba. Paraná. 2001.
62. MARTIN, M. D. G. M. B. **Complexos de níquel com bases nitrogenadas e oxigenadas: síntese, caracterização, reatividade e estudos de atividade catalítica para evolução de hidrogênio.** Universidade Federal do Paraná. Tese de Doutorado. Curitiba. Paraná. 2011.
63. ISHIRUJI, F. H. O. **Síntese e caracterização de complexos tetraazacrocíclicos mononucleares e polinucleares mediados via ponte cianeto.** Universidade Federal do Paraná. Dissertação de Mestrado. Curitiba. Paraná. 2007.
64. CAVICHIOLO, L. J. **Complexos macrocíclicos 3,3'-(trimetiletilenodinitrilo)bis(2-butanona oxima) de cobalto, ferro e cobre: Síntese, caracterização e modelagem molecular.** Universidade Federal do Paraná. Dissertação de Mestrado. Curitiba. Paraná. 2008.
65. ARMAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. D. **Purification of Laboratory Chemicals.** 4<sup>a</sup>. ed. Oxford: Pergamon, 1997.
66. LYNDON, L. F.; MEEHAN, G. V.; SVENSTRUP, N. Mono- and diformylation of 4-substituted phenols: A new application of the Duff reaction. **Synthesis**, v. 7, p. 1029-1032, 1998.
67. CHÊNEVERT, R.; DICKMAN, M. Enzymatic Route to Chiral, Nonracemic cis-2,6- and cis,cis-2,4,6-Substituted Piperidines. Synthesis of (+)-Dihydropinidine and Dendrobate Alkaloid (+)-241D. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 61, p. 3332-3341, 1996.
68. TANG, R.-R. et al. Synthesis and fluorescence properties of lanthanide(III) complexes of a novel bis(pyrazolyl-carboxyl)pyridine-based ligand.



**Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 72, p. 198-203, 2009.

69. JERCHEL, D.; HECK, H. E. Untersuchungen zur reaktivität von Alkylgruppen Heterocyclischer Verbindungen und ihrer Funktionellen Derivate IV. Oxydation von Hydroxymethylpyridinen mit Selendioxyd. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 613, p. 180-184, 1958.
70. MOORE, P. et al. Synthesis of Two New Penta-aza Ligands, and Observation of pH-Dependent Reversible Equilibria between Trigonal-bipyramidal and Square-planar Forms of their Nickel(II) and Copper(II) Complexes. Crystal Structure of a Trigonal-bipyramidal Nickel(II) Complex. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, 9, 1984. xvii-xix.
71. TEULADE-FICHO, M.-P. et al. An Acyclic Oligoheteroaryle That Discriminates Strongly Between Diverse G-Quadruplex Topologies. **Angewandte Chemie**, v. 50, p. 8745-8749, 2011.
72. HICKS, R. G.; KOIVISTO, B. D.; LEMAIRE, M. T. Synthesis of Multitopic Verdazyl Radical Ligands. Paramagnetic Supramolecular Synthons. **Organic Letters**, v. 6, p. 1887-1890, 2004.
73. ROBLOU, E. et al. Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 3743-3749, 2004.
74. FABBRIZZI, L. et al. Molecular rearrangements controlled by pH-driven Cu<sup>2+</sup> motions. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 23, p. 3528-3533, 2001.
75. ROCHA, J. C. D. **Complexos macrocíclicos tetraiminodifenólicos de cobre, manganês e zinco. Síntese e caracterização estrutural, espectroscópica, magnética e eletroquímica**. Universidade Federal do Paraná. Dissertação de Mestrado. Curitiba. Paraná. 2013.

76. MANDAL, S. K.; NAG, K. Synthesis of some macrocyclic-compounds containing 2,6-bis(n-alkylamino)phenol units. **Journal of Organic Chemistry**, v. 51, p. 3900-3902, 1986.
77. RAIMONDI, A. C. et al. Synthesis and crystal structure of a novel tetraiminediphenolate iron(II) macrocyclic complex: A six-coordinate iron-protein model. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 32, p. 363-367, 2002.
78. RAIMONDI, A. C. et al. Synthesis and crystal structure of tetraiminediphenolate diiron(II) macrocyclic complex. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 34, p. 83-87, 2004.
79. RAIMONDI, A. C. et al. Spectroscopic, redox and magnetic properties of a tetraiminediphenolate iron(II) macrocyclic complex: a model compound for iron proteins. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, p. 1929-1932, 2005.
80. RAIMONDI, A. C. et al. Diruthenium, diiron and mixed ruthenium-iron tetraiminediphenolate macrocyclic complexes: Synthetic route, spectroscopy, molecular mechanics and redox properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 67, p. 145-149, 2007.
81. RAIMONDI, A. C.; EVANS, D. J.; NUNES, F. S. Mossbauer analysis of substituted diiron(II) tetraiminediphenolate macrocyclic complexes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 70, p. 651-654, 2008.
82. SAMULEWSKI, R. B. et al. Supramolecular assembly of new heteropolymetalic molecules based on tetraiminodiphenolate macrocycle and hexacyanometallate anions: Magnetostructural and spectroscopic properties. **Polyhedron**, v. 30, p. 1997-2006, 2011.
83. SAMULEWSKI, R. B. et al. Structure, spectroelectrochemistry and magnetic properties of a dicobalt(II)-tetraiminodiphenolate complex. **Journal of Molecular Structure**, v. 984, p. 354-358, 2010.

84. RAIMONDI, A. C. et al. An unusual vanadium(II) promoted hydrogenation of a magnesium tetraiminediphenolate compound yielding an asymmetric oxovanadium(IV) macrocyclic complex. **Polyhedron**, v. 23, p. 2069-2074, 2004.
85. RAIMUNDI, A. C. **Complexos macrocíclicos tetraiminodifenólicos de vanádio e ferro: síntese e caracterização estrutural, espectroscópica e eletroquímica**. Universidade Federal do Paraná. Dissertação de Mestrado. Curitiba. Paraná. 2002.
86. DUFF, J. C. A new general method for the preparation of o-hydroxyaldehydes from phenols and hexamethylenetetramine. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 547-550, 1941.
87. LARROW, J. F.; JACOBSEN, E. N. (R,R)-N,N'-Bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediamino manganese(III) chloride, a highly enantioselective epoxidation catalyst. **Organic Syntheses**, v. 10, p. 96, 2004.
88. LARROW, J. F. et al. A practical method for the large-scale preparation of [N,N'-Bis(3,5-di-tertbutylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediaminato(2-)]manganese(III) chloride, a highly enantioselective epoxidation catalyst. **The Journal of the Organic Chemistry**, v. 59, p. 1939-1942, 1994.
89. SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química orgânica**. 7ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
90. SMITH, W. E. Formylation of aromatic compounds with hexamethylenetetramine and trifluoroacetic acid. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 37, p. 3972-3973, 1972.
91. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5ª. ed. New York: Wiley, 1997.
92. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

93. GOTTILIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR chemical shifts os common laboratory solvents as trace impurities. **The Journal of the Organic Chemistry**, v. 62, p. 7512-7515, 1997.
94. COWAN, J. A.; OHYAMA, T. Calorimetric Studies of Metal Binding to Tetracycline. Role of Solvent Structure in Defining the Selectivity of Metal Ion-Drug Interactions. **Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 3083-3086, 1995.
95. GUERRA, W. et al. Three new complexes of platinum(II) with doxycycline, oxytetracycline and chlortetracycline and their antimicrobial activity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 1627-1633, 2006.
96. PEREZ, E. **Obtenção de extratopadronizado de Mucuna pruriens (L.) DC. e controle de qualidade de matéria-prima de produto contendo Boswellia serrata ROXB.: Desenvolvimento e validação de metodologias analíticas no CLAE.** Universidade Federal do Paraná. Tese de doutorado. Curitiba. Paraná. 2009.
97. PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia.** 4<sup>a</sup>. ed. Washington: Cengage Learning, 2012.
98. VENTURINI, J. J. **Estudo da fluorescência de ácidos hidróxi-naftóicos.** Universidade Federal de Santa Catarina. Monografia. Florianópolis. Santa Catarina. 2008.
99. TURCHETTI, D. A. **Síntese e caracterização de sistemas poliméricos conjugados contendo íon európio: correlações entre estrutura, superestrutura e propriedade eletro-ópticas.** Universidade Federal do Paraná. Tese de doutorado. Curitiba. Paraná. 2015.
100. KIKUCHI, K. et al. New aspects on fluorescence quenching by molecular oxygen. **Journal of the Americal Society**, v. 115, p. 5180–5184., 1993.
101. KAWAOKA, K.; KHAN, A. U.; KEARNS, D. R. Role of singlet excited states of molecular oxygen in the quenching of organic triplet states. **The Journal of Chemical Physics**, v. 46, p. 1842–1853., 1967.

102. KEARNS, D. R.; STONE, A. J. Excited-state intermolecular interactions involving paramagnetic molecules: effect of spin–spin and spin–orbit interactions on the quenching of triplets. **The Journal of Chemical Physics**, v. 55, p. 3383–3389, 1971.
103. PARMENTER, C. S.; RAU, J. D. Fluorescence quenching in aromatic hydrocarbons by oxygen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 55, p. 2242–2246, 1969.
104. GOSH, T. et al. Colorimetric and ON–OFF–ON fluorescent chemosensor for the sequential detection of Cu(II) and cysteine and its application in imaging of living cells. **RSC Advances**, v. 6, p. 80268–80274, 2016.
105. WANICHACHEVA, N.; SIRIRAK, J.; THAVORNPRADIT, S. Turn-on naphthalimide fluorescent sensor with high quantum yield and large Stokes shift for the determination of Cu(II). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 330, p. 55–63, 2016.
106. CHENG, Y. et al. A fluorescence and colorimetric ammonia sensor based on a Cu(II)-2,7-bis(1-imidazole)fluorene metal-organic gel. **Tetrahedron Letters**, v. 57, p. 3814–3818, 2016.
107. XIE, J. et al. Design, properties and application of a facile fluorescence switch for Cu(II). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 170, p. 65–68, 2017.
108. MONDAL, D. et al. A colorimetric and fluorometric investigation of Cu(II) ion in aqueous medium with a fluorescein-based chemosensor. **RSC Advances**, v. 6, p. 34608–34615, 2016.
109. LIU, D. et al. Cellular Membrane-anchored Fluorescent Probe with Aggregation-Induced Emission Characteristics for Selective Detection of Cu(II) Ions. **Faraday Discussions**, 2017.

110. YANG, J. et al. Highly selective ratiometric peptide-based chemosensors for zinc ions and applications in living cell imaging: a study for reasonable structure design. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 4, p. 6065-6073, 2016.
111. PARK, J. et al. Selective detection of Hg(II) using fluorescent rhodamine-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **RSC Advances**, v. 6, p. 79405-79409, 2016.
112. MERAL, K.; SENOL, A. M.; ONGANER, Y. An unusual “off-on” fluorescence sensor for iron(III) detection based on fluorescein–reduced graphene oxide functionalized with polyethyleneimine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 239, p. 343-351, 2017.
113. DONG, W.-K. et al. A reversible “turn-on” fluorescent sensor for selective detection of Zn(II). **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 238, p. 723-734, 2017.
114. SALEH, S. M.; ALIB, R.; ELSHAARAWY, R. F. M. A ratiometric and selective fluorescent chemosensor for Ca(II) ions based on a novel water-soluble ionic Schiff-base, v. 5, p. 68709 –68718, 2016.
115. YOON, J.; JEONG, Y. Recent progress on fluorescent chemosensors for metal ions. **Inorganica Chimica Acta**, v. 381, p. 2-14, 2012.
116. MICHELONI, M. et al. New fluorescent chemosensors for metal ions in solution. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, p. 170-192, 2012.
117. BUMAGINA, N. A. et al. Fluorescent indicators of metal ions based on dipyrromethene platform. **Dyes and Pigments**, v. 136, p. 368-381, 2017.
118. KUMAR, J.; BHATTACHARYYA, P. K.; DAS, D. K. New dual fluorescent “on–off” and colorimetric sensor for copper(II): copper(II) binds through N coordination and pi cation interaction to sensor. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 138, p. 99-104, 2015.

119. BENESI, H. A.; HILDEBRAND, J. A. A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 71, p. 2703-2704, 1949.
120. WOLF, C.; MEI, X. Enantioselective Sensing of Chiral Carboxylic Acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 14736-14737, 2004.
121. CALLAN, J. F. et al. A new fluorescent chemosensor for iron(III) based on the b-aminobisulfonate receptor. **Tetrahedron Letters**, v. 50, p. 953-956, 2009.
122. GALINDO-RIÑO, M. D. et al. Selective Chemosensor for Copper Ions Based on Fluorescence Quenching of a Schiff-Base Fluorophore. **Applied Spectroscopy**, v. 64, p. 727-732, 2010.
123. WARNER, I. M.; AGBARIA, R. A.; RODRÍGUEZ-CÁCERES, M. I. Fluorescence of Metal-Ligand Complexes of Mono- and Di-Substituted Naphthalene Derivatives. **Journal of Fluorescence**, v. 15, p. 185-190, 2005.
124. MACEDO, O. F. L. **Preparação e caracterização de complexo de inclusão entre trimetoprim e 2-hidroxiopropil-gamaciclodextrina**. Universidade Federal de Sergipe. Dissertação de Mestrado. São Cristóvão. Sergipe. 2010.
125. XIANG, Y. et al. Highly sensitive and selective optical chemosensor for determination of Cu(II) in aqueous solution. **Talanta**, v. 74, p. 1148-1153, 2008.
126. ZHAO, M. et al. A rhodamine-based chromogenic and fluorescent chemosensor for copper ion in aqueous media. **Sensors & Actuators B: Chemical**, v. 135, p. 625-631, 2009.
127. WAGH, Y. B. et al. Highly selective fluorimetric sensor for Cu(II) and Hg(II) using a benzothiazole-based receptor in semi-aqueous media and molecular docking studies. **RSC Advances**, v. 5, p. 45528-45534, 2015.
128. GIL-GARCÍA, R. et al. Polymorphism and magnetic properties in thiosemicarbazonecopper(II)-sulfate compounds. **Polyhedron**, v. 54, p. 243-251, 2013.

129. CHANDRA, S.; GUPTA, L. K. EPR and electronic spectral studies on Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with a new tetradentate [N4] macrocyclic ligand and their biological activity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, p. 1563-1571, 2004.
130. PEISACH, J.; BLUMBERG, W. E. Structural Implications Derived from the Analysis of Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Natural and Artificial Copper Proteins. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 165, p. 691-708, 1974.
131. ROMANOWSKI, S. M. M.; MANGRICH, A. S. Síntese E Caracterização De Novos Compostos De Coordenação De Cobre (II) Com Ligantes Não-Simétricos N,O-Doadores: Contribuições Para O Sítio Ativo Da Galactose Oxidase. **Química Nova**, v. 24, p. 592-598, 2001.
132. MANDAL, S. K. et al. Structural, magnetic and electrochemical studies on macrocyclic dicopper(II) complexes with varying chelate ring size. **Inorganic Chemistry**, v. 28, p. 3707-3713, 1989.
133. SAKAGUCHI, U.; ADDISON, A. W. Spectroscopic and Redox Studies of Some Copper(II) Complexes with Biomimetic Donor Atoms : Implications for Protein Copper Centres. **Journal of the American Society, Dalton Transactions**, v. 4, p. 600-608, 1979.
134. UMA, R. et al. Copper(II) Complexes of Novel Tripodal Ligands containing Phenolate and Benzimidazole/Pyridine Pendants: Synthesis, Structure, Spectra and Electrochemical Behaviour. **Journal of the American Society, Dalton Transactions**, v. 8, p. 1219-1226, 1994.
135. HÖRNER, M. et al. Polymorphism in a 18-Membered Macrocyclic: An Energetic and Topological Approach to Understand the Supramolecular Structure. **CrystEngComm**, v. 18, p. 3866-3876, 2016.



# Anexo 1 – Dados cristalográficos do complexo $[Cu_2(DOH)_2] \cdot 2H_2O$

**Tabela 35.** Dados cristalográficos e de refinamento de estrutura.

Fórmula empírica	$C_{68}H_{64}Cu_2N_8O_{10}$	
Massa Molar	1280,35 g mol <sup>-1</sup>	
Temperatura	296 K	
Comprimento de onda (CuK $\alpha$ )	1,54178 Å	
Sistema cristalino	Ortorrômbico	
Grupo espacial	P c c n	
Cor do cristal	marrom	
Dimensões de cela unitária	a= 27,6139(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 19,5971(7) Å	$\beta = 90^\circ$
	c= 27,5767(10) Å	$\gamma = 90^\circ$
V	14923,2 (9) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Densidade	1,140 g cm <sup>-3</sup>	
F(000)	5328	
Goodness off it on F2	1,563	
Faixa de theta	2,765 a 60,189°	
Coeficiente de absorção	1,153 mm <sup>-1</sup>	
Dimensão do cristal	0,305 x 0,294 x 0,144 mm <sup>3</sup>	
Índices R finais	R1= 0,1416 (6480)	wR2= 0,4254 (11079)

**Tabela 36.** Comprimentos e ângulos de ligação.

Comprimento de ligação (Å)			Ângulo de ligação (°)			
Cu2	O4	1.876(6)	O4	Cu2	O14	154.8(3)
Cu2	O14	1.883(7)	O4	Cu2	N14	88.6(3)
Cu2	N14	1.969(9)	O14	Cu2	N14	93.1(3)
Cu2	N4	1.997(8)	O4	Cu2	N4	93.9(3)
Cu1	O11	1.877(8)	O14	Cu2	N4	90.5(3)
Cu1	O1	1.886(7)	N14	Cu2	N4	166.2(3)
Cu1	N1	1.958(9)	O11	Cu1	O1	155.2(3)
Cu1	N11	1.966(7)	O11	Cu1	N1	91.6(4)
O13	C76	1.232(9)	O1	Cu1	N1	93.7(4)
O2	C24	1.244(10)	O11	Cu1	N11	93.8(3)
N3	C26	1.300(10)	O1	Cu1	N11	90.2(3)
N3	C27	1.437(10)	N1	Cu1	N11	158.1(3)
N3	H3A	0.86	C26	N3	C27	126.1(8)
N14	C79	1.326(11)	C26	N3	H3A	117
N14	C78	1.477(11)	C27	N3	H3A	117
C79	C82	1.368(14)	C79	N14	C78	116.7(9)
C79	H79	0.93	C79	N14	Cu2	122.6(7)
C82	C83	1.390(14)	C78	N14	Cu2	120.6(7)
C82	C81	1.438(14)	N14	C79	C82	126.8(10)
C81	O14	1.266(11)	N14	C79	H79	116.6
C81	C86	1.450(14)	C82	C79	H79	116.6
C86	C85	1.406(16)	C79	C82	C83	118.7(11)
C86	H86	0.93	C79	C82	C81	123.0(9)
C85	C84	1.413(18)	C83	C82	C81	118.1(10)
C85	H85	0.93	O14	C81	C82	124.5(9)
C84	C83	1.307(17)	O14	C81	C86	119.4(11)
C84	H84	0.93	C82	C81	C86	116.1(10)

C83	H83	0.93	C85	C86	C81	122.0(12)
C78	C77	1.530(12)	C85	C86	H86	119
C78	H78A	0.97	C81	C86	H86	119
C78	H78B	0.97	C86	C85	C84	118.0(12)
C77	N13	1.442(10)	C86	C85	H85	121
C77	H77A	0.97	C84	C85	H85	121
C77	H77B	0.97	C83	C84	C85	120.2(12)
N13	C76	1.329(10)	C83	C84	H84	119.9
N13	H13A	0.86	C85	C84	H84	119.9
C76	C75	1.493(12)	C84	C83	C82	125.6(13)
C75	C74	1.523(12)	C84	C83	H83	117.2
C75	C103	1.549(12)	C82	C83	H83	117.2
C75	H75	1.11(7)	C81	O14	Cu2	127.5(7)
C74	O12	1.223(10)	N14	C78	C77	112.3(7)
C74	N12	1.323(10)	N14	C78	H78A	109.1
N12	C73	1.443(10)	C77	C78	H78A	109.1
N12	H12A	0.86	N14	C78	H78B	109.1
C73	C72	1.500(12)	C77	C78	H78B	109.1
C73	H73A	0.97	H78A	C78	H78B	107.9
C73	H73B	0.97	N13	C77	C78	115.7(8)
C72	N11	1.476(11)	N13	C77	H77A	108.3
C72	H72A	0.97	C78	C77	H77A	108.3
C72	H72B	0.97	N13	C77	H77B	108.3
N11	C71	1.259(11)	C78	C77	H77B	108.3
C71	C62	1.388(14)	H77A	C77	H77B	107.4
C71	H71	0.93	C76	N13	C77	124.2(8)
C62	C63	1.374(15)	C76	N13	H13A	117.9
C62	C61	1.417(16)	C77	N13	H13A	117.9
C61	O11	1.323(14)	O13	C76	N13	122.5(8)
C61	C66	1.447(15)	O13	C76	C75	121.9(8)

N1	C21	1.309(14)	N13	C76	C75	115.5(8)
N1	C22	1.483(12)	C76	C75	C74	106.4(7)
C21	C12	1.427(17)	C76	C75	C103	113.4(7)
C21	H21	0.93	C74	C75	C103	112.4(7)
C12	C11	1.374(15)	C76	C75	H75	102(4)
C12	C13	1.453(17)	C74	C75	H75	119(4)
C13	C14	1.25(2)	C103	C75	H75	103(4)
C13	H13	0.93	O12	C74	N12	122.4(8)
C14	C15	1.42(2)	O12	C74	C75	121.0(8)
C14	H14	0.93	N12	C74	C75	116.6(7)
C15	C16	1.37(2)	C74	N12	C73	125.6(7)
C15	H15	0.93	C74	N12	H12A	117.2
C16	C11	1.417(16)	C73	N12	H12A	117.2
C16	H16	0.93	N12	C73	C72	113.4(7)
C11	O1	1.318(12)	N12	C73	H73A	108.9
C22	C23	1.525(13)	C72	C73	H73A	108.9
C22	H22A	0.97	N12	C73	H73B	108.9
C22	H22B	0.97	C72	C73	H73B	108.9
C23	N2	1.431(11)	H73A	C73	H73B	107.7
C23	H23A	0.97	N11	C72	C73	112.1(8)
C23	H23B	0.97	N11	C72	H72A	109.2
N2	C24	1.347(11)	C73	C72	H72A	109.2
N2	H2A	0.86	N11	C72	H72B	109.2
C24	C25	1.520(12)	C73	C72	H72B	109.2
C53	C52	1.489(13)	H72A	C72	H72B	107.9
C53	C41	1.522(13)	C71	N11	C72	119.5(8)
C53	C25	1.529(12)	C71	N11	Cu1	122.4(7)
C53	H53	0.98	C72	N11	Cu1	118.0(6)
C52	C51	1.389(14)	N11	C71	C62	131.2(10)
C52	C47	1.444(14)	N11	C71	H71	114.4

C51	C50	1.340(15)	C62	C71	H71	114.4
C51	H51	0.93	C63	C62	C71	120.1(12)
C50	C49	1.38(2)	C63	C62	C61	119.6(12)
C50	H50	0.93	C71	C62	C61	120.2(10)
C49	C48	1.35(2)	O11	C61	C62	125.3(10)
C49	H49	0.93	O11	C61	C66	117.8(14)
C48	C47	1.382(18)	C62	C61	C66	116.8(13)
C48	H48	0.93	C61	O11	Cu1	126.8(7)
C47	C46	1.411(16)	C21	N1	C22	116.7(10)
C46	C41	1.425(15)	C21	N1	Cu1	123.7(8)
C46	C45	1.454(16)	C22	N1	Cu1	119.5(8)
C41	C42	1.407(14)	N1	C21	C12	125.8(10)
C42	C43	1.354(16)	N1	C21	H21	117.1
C42	H42	0.93	C12	C21	H21	117.1
C43	C44	1.35(2)	C11	C12	C21	124.6(11)
C43	H43	0.93	C11	C12	C13	120.9(13)
C44	C45	1.35(2)	C21	C12	C13	114.6(13)
C44	H44	0.93	C14	C13	C12	119.8(16)
C45	H45	0.93	C14	C13	H13	120.1
C26	O3	1.265(10)	C12	C13	H13	120.1
C26	C25	1.489(11)	C13	C14	C15	120.4(16)
C27	C28	1.481(12)	C13	C14	H14	119.8
C27	H27A	0.97	C15	C14	H14	119.8
C27	H27B	0.97	C16	C15	C14	123.3(15)
C28	N4	1.438(10)	C16	C15	H15	118.3
C28	H28A	0.97	C14	C15	H15	118.3
C28	H28B	0.97	C15	C16	C11	116.4(15)
N4	C29	1.273(11)	C15	C16	H16	121.8
C29	C32	1.465(13)	C11	C16	H16	121.8
C29	H29	0.93	O1	C11	C12	123.6(10)

C32	C31	1.376(13)	O1	C11	C16	117.3(11)
C32	C33	1.405(13)	C12	C11	C16	119.0(12)
C31	O4	1.322(11)	C11	O1	Cu1	128.2(7)
C31	C36	1.405(13)	N1	C22	C23	109.8(8)
C36	C35	1.379(14)	N1	C22	H22A	109.7
C36	H36	0.93	C23	C22	H22A	109.7
C35	C34	1.334(16)	N1	C22	H22B	109.7
C35	H35	0.93	C23	C22	H22B	109.7
C34	C33	1.356(15)	H22A	C22	H22B	108.2
C34	H34	0.93	N2	C23	C22	114.8(9)
C33	H33	0.93	N2	C23	H23A	108.6
C66	C65	1.361(19)	C22	C23	H23A	108.6
C66	H66	0.93	N2	C23	H23B	108.6
C65	C64	1.48(2)	C22	C23	H23B	108.6
C65	H65	0.93	H23A	C23	H23B	107.5
C64	C63	1.328(18)	C24	N2	C23	122.4(8)
C64	H64	0.93	C24	N2	H2A	118.8
C63	H63	0.93	C23	N2	H2A	118.8
C103	C102	1.475(12)	O2	C24	N2	122.2(9)
C103	C91	1.546(12)	O2	C24	C25	120.4(9)
C103	H103	0.98	N2	C24	C25	117.1(8)
C102	C101	1.392(12)	C52	C53	C41	103.5(8)
C102	C97	1.425(12)	C52	C53	C25	111.3(7)
C97	C98	1.298(13)	C41	C53	C25	116.3(7)
C97	C96	1.470(13)	C52	C53	H53	108.5
C96	C95	1.365(13)	C41	C53	H53	108.5
C96	C91	1.402(12)	C25	C53	H53	108.5
C91	C92	1.372(14)	C51	C52	C47	117.4(10)
C92	C93	1.411(17)	C51	C52	C53	133.0(9)
C92	H92	0.93	C47	C52	C53	109.6(9)

C93	C94	1.384(19)	C50	C51	C52	121.7(11)
C93	H93	0.93	C50	C51	H51	119.2
C94	C95	1.337(16)	C52	C51	H51	119.2
C94	H94	0.93	C51	C50	C49	119.2(14)
C95	H95	0.93	C51	C50	H50	120.4
C98	C99	1.394(15)	C49	C50	H50	120.4
C98	H98	0.93	C48	C49	C50	123.3(14)
C99	C100	1.389(15)	C48	C49	H49	118.3
C99	H99	0.93	C50	C49	H49	118.3
C100	C101	1.381(13)	C49	C48	C47	118.2(12)
C100	H100	0.93	C49	C48	H48	120.9
C101	H101	0.93	C47	C48	H48	120.9
C25	H25	0.98	C48	C47	C46	131.5(12)
O5	H5A	0.8372(19)	C48	C47	C52	120.2(12)
O5	H5B	0.7500(2)	C46	C47	C52	108.3(10)
O6	H6A	0.750(3)	C47	C46	C41	110.5(9)
O6	H6B	0.8340(19)	C47	C46	C45	132.1(13)
			C41	C46	C45	116.9(14)
			C42	C41	C46	121.0(11)
			C42	C41	C53	130.3(10)
			C46	C41	C53	108.1(10)
			C43	C42	C41	117.6(13)
			C43	C42	H42	121.2
			C41	C42	H42	121.2
			C44	C43	C42	123.7(15)
			C44	C43	H43	118.2
			C42	C43	H43	118.2
			C43	C44	C45	121.6(14)
			C43	C44	H44	119.2
			C45	C44	H44	119.2

	C44	C45	C46	119.0(15)
	C44	C45	H45	120.5
	C46	C45	H45	120.5
	O3	C26	N3	120.0(8)
	O3	C26	C25	121.1(8)
	N3	C26	C25	118.8(8)
	N3	C27	C28	113.3(7)
	N3	C27	H27A	108.9
	C28	C27	H27A	108.9
	N3	C27	H27B	108.9
	C28	C27	H27B	108.9
	H27A	C27	H27B	107.7
	N4	C28	C27	113.6(7)
	N4	C28	H28A	108.8
	C27	C28	H28A	108.8
	N4	C28	H28B	108.8
	C27	C28	H28B	108.8
	H28A	C28	H28B	107.7
	C29	N4	C28	118.1(8)
	C29	N4	Cu2	121.1(7)
	C28	N4	Cu2	120.5(6)
	N4	C29	C32	128.4(9)
	N4	C29	H29	115.8
	C32	C29	H29	115.8
	C31	C32	C33	119.6(10)
	C31	C32	C29	122.5(8)
	C33	C32	C29	117.9(10)
	O4	C31	C32	124.2(9)
	O4	C31	C36	116.9(10)
	C32	C31	C36	118.9(9)



	C35	C36	C31	119.7(11)
	C35	C36	H36	120.2
	C31	C36	H36	120.2
	C34	C35	C36	120.4(11)
	C34	C35	H35	119.8
	C36	C35	H35	119.8
	C35	C34	C33	121.8(11)
	C35	C34	H34	119.1
	C33	C34	H34	119.1
	C34	C33	C32	119.4(12)
	C34	C33	H33	120.3
	C32	C33	H33	120.3
	C31	O4	Cu2	127.2(6)
	C65	C66	C61	121.3(15)
	C65	C66	H66	119.3
	C61	C66	H66	119.3
	C66	C65	C64	119.9(14)
	C66	C65	H65	120.1
	C64	C65	H65	120.1
	C63	C64	C65	116.5(14)
	C63	C64	H64	121.7
	C65	C64	H64	121.7
	C64	C63	C62	125.7(15)
	C64	C63	H63	117.2
	C62	C63	H63	117.2
	C102	C103	C91	104.0(7)
	C102	C103	C75	115.1(7)
	C91	C103	C75	114.7(7)
	C102	C103	H103	107.6
	C91	C103	H103	107.6

	C75	C103	H103	107.6
	C101	C102	C97	119.0(8)
	C101	C102	C103	130.3(8)
	C97	C102	C103	110.7(8)
	C98	C97	C102	122.6(10)
	C98	C97	C96	130.2(9)
	C102	C97	C96	107.2(8)
	C95	C96	C91	119.9(10)
	C95	C96	C97	129.4(10)
	C91	C96	C97	110.3(8)
	C92	C91	C96	120.5(9)
	C92	C91	C103	131.7(9)
	C96	C91	C103	107.7(8)
	C91	C92	C93	117.1(11)
	C91	C92	H92	121.5
	C93	C92	H92	121.5
	C94	C93	C92	121.5(12)
	C94	C93	H93	119.3
	C92	C93	H93	119.3
	C95	C94	C93	119.6(12)
	C95	C94	H94	120.2
	C93	C94	H94	120.2
	C94	C95	C96	121.2(12)
	C94	C95	H95	119.4
	C96	C95	H95	119.4
	C97	C98	C99	119.3(10)
	C97	C98	H98	120.3
	C99	C98	H98	120.3
	C100	C99	C98	120.1(10)
	C100	C99	H99	119.9

	C98	C99	H99	119.9
	C101	C100	C99	121.1(11)
	C101	C100	H100	119.4
	C99	C100	H100	119.4
	C100	C101	C102	117.7(9)
	C100	C101	H101	121.1
	C102	C101	H101	121.1
	C26	C25	C24	108.3(6)
	C26	C25	C53	113.7(7)
	C24	C25	C53	111.6(7)
	C26	C25	H25	107.7
	C24	C25	H25	107.7
	C53	C25	H25	107.7
	H5A	O5	H5B	109.9(3)
	H6A	O6	H6B	111.5(4)

**Tabela 37.** Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico (Uiso) e anisotrópico (Uani) ( $\text{\AA}^2$ ).

	x	y	z	U(eq)	
Cu2	0.50152(4)	0.65835(7)	0.09547(4)	0.0723(5)	Uani
Cu1	0.69111(4)	0.55252(7)	0.29047(5)	0.0769(5)	Uani
O13	0.5123(2)	0.6081(3)	0.1962(2)	0.0768(17)	Uani
O2	0.5928(2)	0.8174(3)	0.2413(2)	0.0858(18)	Uani
N3	0.4786(2)	0.7427(4)	0.2294(2)	0.0640(17)	Uani
H3A	0.493	0.7043	0.2337	0.077	Uiso
N14	0.4992(3)	0.5600(4)	0.0809(3)	0.081(2)	Uani
C79	0.4598(4)	0.5297(5)	0.0640(3)	0.078(3)	Uani
H79	0.4624	0.4834	0.0568	0.094	Uiso

C82	0.4156(4)	0.5592(6)	0.0559(3)	0.081(3)	Uani
C81	0.4042(3)	0.6279(6)	0.0703(3)	0.081(3)	Uani
C86	0.3548(4)	0.6498(7)	0.0621(4)	0.107(4)	Uani
H86	0.3457	0.6936	0.0714	0.129	Uiso
C85	0.3201(4)	0.6068(9)	0.0406(5)	0.123(5)	Uani
H85	0.2887	0.6219	0.0349	0.147	Uiso
C84	0.3345(6)	0.5399(10)	0.0280(5)	0.126(5)	Uani
H84	0.3121	0.51	0.0143	0.151	Uiso
C83	0.3790(5)	0.5199(6)	0.0354(4)	0.102(3)	Uani
H83	0.3869	0.4756	0.0262	0.123	Uiso
O14	0.4339(2)	0.6684(3)	0.0902(2)	0.0874(19)	Uani
C78	0.5431(3)	0.5174(5)	0.0852(3)	0.081(3)	Uani
H78A	0.5656	0.5297	0.0596	0.097	Uiso
H78B	0.5343	0.4699	0.0808	0.097	Uiso
C77	0.5682(3)	0.5260(6)	0.1343(3)	0.085(3)	Uani
H77A	0.5982	0.5003	0.1337	0.102	Uiso
H77B	0.5765	0.5737	0.1383	0.102	Uiso
N13	0.5406(2)	0.5045(4)	0.1760(2)	0.0703(19)	Uani
H13A	0.5396	0.4616	0.1825	0.084	Uiso
C76	0.5166(3)	0.5468(5)	0.2050(3)	0.062(2)	Uani
C75	0.4987(3)	0.5163(4)	0.2513(3)	0.061(2)	Uani
C74	0.5398(3)	0.5235(5)	0.2878(3)	0.062(2)	Uani
N12	0.5603(2)	0.4662(4)	0.3028(2)	0.0664(18)	Uani
H12A	0.5498	0.4287	0.2905	0.08	Uiso
C73	0.5987(3)	0.4613(5)	0.3382(3)	0.074(2)	Uani
H73A	0.5865	0.4379	0.3666	0.089	Uiso
H73B	0.6081	0.507	0.3479	0.089	Uiso
C72	0.6425(3)	0.4242(5)	0.3198(3)	0.080(3)	Uani
H72A	0.6657	0.4195	0.346	0.096	Uiso
H72B	0.6332	0.3788	0.3094	0.096	Uiso

N11	0.6657(3)	0.4602(4)	0.2789(3)	0.072(2)	Uani
C71	0.6673(3)	0.4322(5)	0.2378(4)	0.081(3)	Uani
H71	0.6544	0.3883	0.237	0.097	Uiso
C62	0.6849(4)	0.4552(6)	0.1936(4)	0.083(3)	Uani
C61	0.7032(3)	0.5225(8)	0.1892(4)	0.096(3)	Uani
O11	0.7070(2)	0.5670(4)	0.2251(3)	0.094(2)	Uani
N1	0.6899(3)	0.6508(4)	0.3032(4)	0.086(2)	Uani
C21	0.6953(4)	0.6775(6)	0.3464(5)	0.097(3)	Uani
H21	0.6957	0.7249	0.3484	0.116	Uiso
C12	0.7008(3)	0.6404(7)	0.3906(5)	0.096(3)	Uani
C13	0.7019(6)	0.6826(8)	0.4339(6)	0.145(6)	Uani
H13	0.6972	0.7294	0.4316	0.174	Uiso
C14	0.7094(7)	0.6557(9)	0.4744(7)	0.162(7)	Uani
H14	0.7114	0.6829	0.5019	0.194	Uiso
C15	0.7148(5)	0.5837(13)	0.4784(6)	0.166(7)	Uani
H15	0.7209	0.5653	0.5089	0.199	Uiso
C16	0.7115(4)	0.5402(8)	0.4397(5)	0.121(4)	Uani
H16	0.7132	0.4931	0.4435	0.146	Uiso
C11	0.7054(3)	0.5707(6)	0.3936(4)	0.086(3)	Uani
O1	0.7038(2)	0.5298(4)	0.3557(2)	0.0871(18)	Uani
C22	0.6851(4)	0.6991(6)	0.2621(4)	0.103(3)	Uani
H22A	0.7108	0.6912	0.2389	0.124	Uiso
H22B	0.6879	0.7456	0.2739	0.124	Uiso
C23	0.6361(3)	0.6894(6)	0.2376(4)	0.089(3)	Uani
H23A	0.6354	0.7166	0.2083	0.107	Uiso
H23B	0.633	0.6419	0.2281	0.107	Uiso
N2	0.5952(3)	0.7074(4)	0.2668(3)	0.079(2)	Uani
H2A	0.5824	0.6767	0.2851	0.095	Uiso
C24	0.5760(3)	0.7706(5)	0.2667(3)	0.073(2)	Uani
C53	0.5340(3)	0.8381(4)	0.3321(3)	0.072(2)	Uani

H53	0.5303	0.8819	0.3154	0.086	Uiso
C52	0.4958(4)	0.8331(5)	0.3701(3)	0.077(3)	Uani
C51	0.4456(5)	0.8302(6)	0.3681(4)	0.103(3)	Uani
H51	0.4303	0.8314	0.338	0.123	Uiso
C50	0.4186(5)	0.8256(7)	0.4083(5)	0.114(4)	Uani
H50	0.385	0.8235	0.4062	0.136	Uiso
C49	0.4413(8)	0.8238(8)	0.4531(6)	0.152(6)	Uani
H49	0.4221	0.821	0.4807	0.183	Uiso
C48	0.4898(7)	0.8261(7)	0.4585(4)	0.124(5)	Uani
H48	0.5038	0.8236	0.4892	0.149	Uiso
C47	0.5180(5)	0.8321(5)	0.4174(4)	0.087(3)	Uani
C46	0.5687(5)	0.8350(5)	0.4113(4)	0.100(4)	Uani
C41	0.5808(4)	0.8399(5)	0.3612(4)	0.085(3)	Uani
C42	0.6285(4)	0.8536(5)	0.3463(5)	0.097(3)	Uani
H42	0.6363	0.8585	0.3137	0.117	Uiso
C43	0.6628(5)	0.8594(7)	0.3812(7)	0.126(5)	Uani
H43	0.6942	0.8699	0.3718	0.151	Uiso
C44	0.6538(6)	0.8508(7)	0.4289(8)	0.133(6)	Uani
H44	0.6795	0.8515	0.4506	0.16	Uiso
C45	0.6083(7)	0.8413(7)	0.4458(5)	0.134(5)	Uani
H45	0.6024	0.8388	0.4789	0.161	Uiso
C26	0.4893(3)	0.7916(5)	0.2593(3)	0.063(2)	Uani
C27	0.4448(3)	0.7468(5)	0.1898(3)	0.071(2)	Uani
H27A	0.4159	0.7704	0.2007	0.085	Uiso
H27B	0.4354	0.7009	0.1805	0.085	Uiso
C28	0.4645(3)	0.7825(5)	0.1468(3)	0.073(2)	Uani
H28A	0.4395	0.7849	0.1222	0.088	Uiso
H28B	0.4728	0.8289	0.1559	0.088	Uiso
N4	0.5066(3)	0.7502(4)	0.1264(2)	0.0684(19)	Uani
C29	0.5474(4)	0.7790(5)	0.1325(3)	0.076(2)	Uani

H29	0.547	0.8198	0.1497	0.091	Uiso
C32	0.5951(3)	0.7562(5)	0.1158(3)	0.077(2)	Uani
C31	0.6012(4)	0.6992(6)	0.0873(3)	0.078(3)	Uani
C36	0.6482(3)	0.6808(6)	0.0728(4)	0.087(3)	Uani
H36	0.6531	0.6422	0.0538	0.105	Uiso
C35	0.6871(4)	0.7203(8)	0.0868(5)	0.110(4)	Uani
H35	0.7181	0.7092	0.0763	0.132	Uiso
C34	0.6805(4)	0.7745(8)	0.1154(4)	0.111(4)	Uani
H34	0.7074	0.7984	0.1265	0.133	Uiso
C33	0.6357(4)	0.7955(6)	0.1288(4)	0.105(3)	Uani
H33	0.6318	0.8355	0.1465	0.126	Uiso
O4	0.5654(2)	0.6597(3)	0.0723(2)	0.0824(18)	Uani
C66	0.7181(4)	0.5440(8)	0.1413(5)	0.125(5)	Uani
H66	0.7305	0.5878	0.137	0.15	Uiso
C65	0.7145(5)	0.5016(12)	0.1024(5)	0.151(7)	Uani
H65	0.7225	0.5173	0.0716	0.181	Uiso
C64	0.6977(6)	0.4307(11)	0.1092(6)	0.149(6)	Uani
H64	0.6972	0.3995	0.0838	0.179	Uiso
C63	0.6833(4)	0.4137(7)	0.1536(4)	0.113(4)	Uani
H63	0.6711	0.3699	0.1579	0.135	Uiso
O12	0.5522(3)	0.5796(3)	0.3027(2)	0.0903(19)	Uani
C103	0.4509(3)	0.5485(5)	0.2696(3)	0.073(2)	Uani
H103	0.4557	0.598	0.271	0.087	Uiso
C102	0.4082(3)	0.5356(4)	0.2388(3)	0.068(2)	Uani
C97	0.3701(3)	0.5056(5)	0.2665(4)	0.074(2)	Uani
C96	0.3879(3)	0.4983(5)	0.3164(4)	0.080(3)	Uani
C91	0.4349(4)	0.5247(5)	0.3205(3)	0.080(3)	Uani
C92	0.4587(4)	0.5234(6)	0.3642(4)	0.108(4)	Uani
H92	0.4907	0.5374	0.3669	0.129	Uiso
C93	0.4324(7)	0.4999(9)	0.4048(4)	0.156(6)	Uani

H93	0.447	0.5003	0.4352	0.188	Uiso
C94	0.3853(5)	0.4763(8)	0.4003(5)	0.119(4)	Uani
H94	0.3689	0.4598	0.4273	0.143	Uiso
C95	0.3636(5)	0.4775(6)	0.3570(5)	0.111(4)	Uani
H95	0.3315	0.464	0.3544	0.133	Uiso
C98	0.3283(4)	0.4905(6)	0.2478(4)	0.091(3)	Uani
H98	0.3043	0.4709	0.2669	0.109	Uiso
C99	0.3198(4)	0.5038(7)	0.1989(5)	0.112(4)	Uani
H99	0.2899	0.4937	0.1854	0.134	Uiso
C100	0.3561(4)	0.5322(6)	0.1704(4)	0.100(3)	Uani
H100	0.35	0.5411	0.1379	0.12	Uiso
C101	0.4010(4)	0.5474(5)	0.1896(4)	0.084(3)	Uani
H101	0.4256	0.5649	0.1702	0.101	Uiso
C25	0.5292(3)	0.7808(4)	0.2948(3)	0.065(2)	Uani
H25	0.5224	0.7385	0.3124	0.077	Uiso
O3	0.4682(2)	0.8487(3)	0.2559(2)	0.0763(17)	Uani
O5	0.4273(6)	0.3982(4)	0.5396(2)	0.085(4)	Uani
O6	0.3516(4)	0.6922(5)	0.2870(5)	0.202(6)	Uani
H5A	0.4538(9)	0.419(2)	0.5387(13)	0.019(17)	Uiso
H5B	0.4242(11)	0.3810(7)	0.5637(3)	0.032(18)	Uiso
H6A	0.3781(10)	0.700(4)	0.286(9)	1.5	Uiso
H6B	0.345(3)	0.653(2)	0.277(5)	1.5	Uiso
H75	0.487(2)	0.464(4)	0.239(2)	0.055(19)	Uiso

**Tabela 38.** Parâmetros de deslocamento anisotrópico ( $\text{\AA}^2$ ).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu2	0.0599(9)	0.0889(11)	0.0681(9)	-0.0042(6)	-0.0050(6)	0.0008(6)
Cu1	0.0575(9)	0.0814(10)	0.0917(10)	0.0072(7)	-0.0100(6)	0.0021(6)
O13	0.071(4)	0.085(5)	0.074(4)	0.009(3)	0.013(3)	0.013(3)



O2	0.084(4)	0.076(4)	0.098(5)	0.015(4)	0.001(4)	-0.009(4)
N3	0.059(4)	0.063(4)	0.070(4)	-0.004(4)	-0.007(3)	-0.001(3)
N14	0.081(6)	0.102(6)	0.060(5)	0.012(4)	0.005(4)	0.011(5)
C79	0.082(7)	0.094(7)	0.060(5)	0.000(5)	-0.001(5)	-0.024(6)
C82	0.072(7)	0.117(9)	0.055(5)	0.010(5)	-0.006(5)	-0.014(6)
C81	0.057(6)	0.116(9)	0.071(6)	0.000(6)	-0.007(5)	-0.005(6)
C86	0.086(8)	0.141(10)	0.095(8)	0.005(7)	-0.009(6)	0.003(7)
C85	0.069(7)	0.179(15)	0.120(10)	0.017(10)	-0.032(7)	-0.036(9)
C84	0.103(11)	0.165(14)	0.108(9)	-0.018(9)	-0.012(8)	-0.055(10)
C83	0.094(9)	0.116(9)	0.096(8)	-0.005(6)	-0.015(7)	-0.027(7)
O14	0.068(4)	0.092(5)	0.102(5)	-0.014(4)	-0.018(3)	-0.006(3)
C78	0.073(6)	0.106(8)	0.064(6)	-0.004(5)	0.005(5)	0.016(5)
C77	0.066(6)	0.112(8)	0.077(6)	0.012(5)	0.012(5)	0.016(5)
N13	0.074(5)	0.079(5)	0.058(4)	0.004(4)	0.004(4)	0.020(4)
C76	0.062(5)	0.058(6)	0.065(5)	0.001(4)	-0.003(4)	0.004(4)
C75	0.071(6)	0.054(5)	0.060(5)	0.002(4)	0.006(4)	0.005(4)
C74	0.069(6)	0.055(5)	0.061(5)	0.011(4)	0.000(4)	-0.020(5)
N12	0.064(4)	0.068(5)	0.067(4)	0.000(3)	-0.010(3)	-0.012(4)
C73	0.080(6)	0.080(6)	0.063(5)	0.002(4)	-0.013(5)	-0.011(5)
C72	0.077(6)	0.084(6)	0.080(6)	-0.003(5)	-0.014(5)	0.006(5)
N11	0.062(5)	0.065(5)	0.090(6)	0.006(4)	-0.006(4)	-0.002(4)
C71	0.073(6)	0.076(7)	0.093(8)	-0.006(6)	-0.011(6)	0.007(5)
C62	0.065(6)	0.106(9)	0.079(7)	0.003(6)	-0.002(5)	0.020(6)
C61	0.052(6)	0.152(12)	0.085(8)	0.021(8)	0.006(5)	0.019(7)
O11	0.084(5)	0.097(5)	0.102(5)	0.014(4)	0.006(4)	-0.011(4)
N1	0.049(4)	0.087(6)	0.121(7)	0.015(5)	-0.015(4)	0.006(4)
C21	0.068(7)	0.078(7)	0.145(11)	-0.012(8)	-0.029(7)	0.001(5)
C12	0.062(6)	0.100(9)	0.125(10)	-0.022(8)	-0.034(6)	0.013(6)
C13	0.163(13)	0.133(12)	0.139(12)	-0.037(11)	-0.082(11)	0.020(9)
C14	0.178(16)	0.136(14)	0.172(17)	-0.049(12)	-0.090(13)	0.037(11)

C15	0.114(11)	0.27(2)	0.115(12)	-0.002(14)	-0.055(9)	0.037(13)
C16	0.102(9)	0.161(12)	0.101(9)	-0.024(9)	-0.045(7)	0.014(8)
C11	0.058(6)	0.109(9)	0.090(8)	0.007(7)	-0.020(5)	0.005(6)
O1	0.088(5)	0.084(4)	0.090(5)	0.000(4)	-0.020(4)	0.010(3)
C22	0.080(7)	0.090(8)	0.140(10)	0.035(7)	0.002(6)	0.004(6)
C23	0.068(6)	0.103(8)	0.096(7)	0.015(6)	-0.008(6)	0.014(6)
N2	0.078(5)	0.080(5)	0.080(5)	0.020(4)	-0.001(4)	0.017(4)
C24	0.064(6)	0.085(7)	0.070(6)	0.016(5)	-0.015(5)	-0.005(5)
C53	0.087(7)	0.060(5)	0.068(6)	0.002(4)	-0.019(5)	-0.001(4)
C52	0.092(8)	0.072(6)	0.067(6)	-0.008(4)	-0.007(5)	-0.003(5)
C51	0.116(10)	0.110(9)	0.083(8)	-0.006(6)	-0.011(7)	-0.009(7)
C50	0.108(9)	0.144(11)	0.089(9)	-0.026(7)	0.035(8)	-0.004(7)
C49	0.188(18)	0.162(14)	0.107(12)	-0.041(10)	0.055(12)	-0.017(13)
C48	0.181(15)	0.134(11)	0.058(7)	-0.014(6)	-0.019(9)	-0.017(10)
C47	0.112(9)	0.082(7)	0.068(7)	-0.010(5)	-0.013(6)	0.000(6)
C46	0.133(11)	0.071(7)	0.095(9)	0.001(5)	-0.050(8)	0.007(6)
C41	0.094(8)	0.064(6)	0.099(8)	-0.011(5)	-0.017(6)	0.000(5)
C42	0.074(7)	0.082(7)	0.136(10)	-0.009(6)	-0.028(7)	0.005(5)
C43	0.106(10)	0.105(10)	0.167(14)	-0.031(10)	-0.036(11)	0.001(7)
C44	0.112(12)	0.116(11)	0.172(16)	-0.041(10)	-0.074(12)	0.021(9)
C45	0.170(15)	0.123(11)	0.110(10)	-0.006(7)	-0.075(11)	0.019(10)
C26	0.055(5)	0.065(6)	0.069(6)	0.005(5)	0.002(4)	-0.005(5)
C27	0.054(5)	0.074(6)	0.084(6)	-0.004(5)	-0.011(4)	0.003(4)
C28	0.074(6)	0.075(6)	0.071(6)	-0.003(5)	-0.012(5)	0.009(5)
N4	0.064(5)	0.075(5)	0.066(4)	0.009(4)	-0.005(4)	-0.002(4)
C29	0.086(7)	0.069(6)	0.073(6)	0.014(4)	-0.007(5)	-0.003(5)
C32	0.070(6)	0.092(7)	0.067(6)	0.007(5)	-0.002(5)	-0.019(5)
C31	0.068(7)	0.093(7)	0.073(6)	0.020(5)	-0.009(5)	-0.008(6)
C36	0.051(6)	0.128(9)	0.083(6)	0.000(6)	0.001(5)	-0.011(6)
C35	0.079(8)	0.147(12)	0.104(9)	0.008(8)	-0.001(6)	-0.013(8)

C34	0.081(9)	0.153(12)	0.099(8)	-0.011(8)	0.006(6)	-0.049(8)
C33	0.096(9)	0.126(10)	0.093(8)	0.012(6)	0.001(7)	-0.037(7)
O4	0.064(4)	0.102(5)	0.080(4)	-0.013(3)	-0.002(3)	-0.011(3)
C66	0.082(8)	0.188(15)	0.106(10)	0.036(10)	0.008(7)	-0.014(8)
C65	0.101(10)	0.27(2)	0.078(9)	-0.019(12)	0.021(7)	-0.033(12)
C64	0.122(12)	0.203(18)	0.123(13)	-0.049(12)	0.031(9)	-0.014(11)
C63	0.124(10)	0.143(11)	0.072(8)	-0.003(7)	-0.003(7)	0.016(8)
O12	0.116(5)	0.077(5)	0.077(4)	0.005(3)	-0.010(4)	-0.030(4)
C103	0.075(6)	0.079(6)	0.065(5)	0.006(4)	0.004(5)	-0.011(5)
C102	0.062(5)	0.067(6)	0.075(6)	-0.004(4)	0.003(5)	0.004(4)
C97	0.060(6)	0.078(6)	0.086(7)	0.000(5)	0.015(5)	-0.001(5)
C96	0.078(7)	0.080(7)	0.083(7)	0.005(5)	0.023(5)	-0.008(5)
C91	0.081(7)	0.089(7)	0.069(6)	-0.001(5)	0.025(5)	-0.003(5)
C92	0.113(9)	0.147(10)	0.063(7)	-0.011(6)	0.017(6)	-0.042(7)
C93	0.193(17)	0.219(18)	0.057(7)	0.001(8)	0.011(9)	-0.012(14)
C94	0.112(10)	0.166(13)	0.081(9)	0.013(7)	0.016(7)	-0.030(9)
C95	0.109(9)	0.123(10)	0.099(9)	-0.002(7)	0.045(8)	-0.032(7)
C98	0.070(7)	0.114(9)	0.089(8)	-0.001(6)	0.018(6)	-0.022(6)
C99	0.059(7)	0.146(12)	0.129(11)	-0.021(8)	0.006(7)	-0.009(7)
C100	0.073(7)	0.138(10)	0.088(7)	-0.010(7)	-0.013(6)	0.003(6)
C101	0.072(6)	0.094(7)	0.086(7)	-0.001(5)	0.002(5)	-0.014(5)
C25	0.077(6)	0.065(5)	0.052(5)	0.011(4)	-0.003(4)	0.009(4)
O3	0.072(4)	0.072(4)	0.084(4)	0.005(3)	-0.018(3)	0.008(3)
O5	0.178(15)	0.034(6)	0.043(7)	-0.015(5)	-0.038(7)	0.002(8)
O6	0.219(11)	0.084(6)	0.305(14)	-0.017(7)	0.157(11)	-0.027(7)